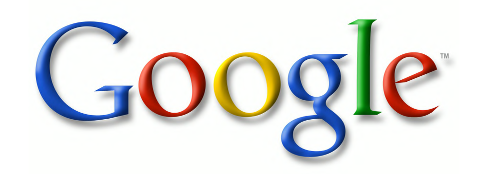





SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXI.

(MIT VIER FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1866.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CXXXVII.

(MIT VIER FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1866.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXI.

(MIT VIER FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1866.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXI.

(MIT VIER FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1866.

Inhaltsanzeige des CXXXVII. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber Erbinerde und Yttererde; von J. Bahr und R. Bunsen	1
Ueber die Einwirkung der Zirkonerde auf die kohlensauren Alkalien; von Hiortdahl	34
Ueber die Darstellung des Methylgases; von P. Schützenberger	38
Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist; von Peter Griefs	39
Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylwasserstoff in ätherischer Lösung; von A. Claus	92
Ueber die Oxaminsäure; von L. C. de Coppet	105
Untersuchung der Mineralquellen des Inselbades bei Paderborn; von L. Carius	106
Verhalten der Chlorsäure und ihre Analyse; von H. Toussaint	114
Ueber Triäthylphosphin-Verbindungen; von L. Carius	117
Ueber Phosphorsäure-Aether; von Demselben	121
Ueber das Verhalten des dreifach-gechlorten Benzols zu einigen Agentien; von C. Lesimple	122
Ueber Trichloranilin; von Demselben	125
Untersuchungen über den Cyansäure-Aether; von H. Gal	127



Zweites Heft.

Seite

Untersuchungen über aromatische Verbindungen; von Aug. Kekulé 129

Ueber einige Substitutionsproducte des Phenylalkohols; von Dr. Wilhelm Körner 197

Ueber einige Substitutionsproducte des Benzols; von August Mayer 219

Beiträge zur Kenntnifs der Zimmtsäure; von Dr. Th. Swarts . 229

Vorläufige Mittheilung über das Verhalten der Crotonsäure zu Brom und zu Wasserstoff; von Dr. Wilhelm Körner . . 233

Ueber die Einwirkung des Zirkons auf kohlensaures Natron, Chlorcalcium und Chlormagnesium; von Th. Hiortdahl 236

Ueber die Carbonusninsäure; von O. Hesse 241

Ueber die Constitution des Anisalkohols; von S. Cannizzaro . 244

Beitrag zur Kenntnifs der Acetylen- und der Glycolreihe; von A. Bauer 249

Ueber die Umwandlung des Chlorbenzoyls zu Benzylalkohol; von E. Lippmann 252

Ueber die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Bernsteinsäureäther; von K. Kraut 254

Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthyl; von J. A. Wanklyn 256

Drittes Heft.

Ueber das Dibenzyl; von A. Stelling und R. Fittig . . . 257

Ueber das Corydalin; von Herm. Wicke 274

Ueber Kreatinin und Kreatin; von C. Neubauer 288

Ueber einige Verbindungen des Kreatins mit Metallsalzen; von Demselben 298

Seite

Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers. Zweite Abhandlung :

Ueber die Umwandlung des Xylols in Toluylsäure und Terephtalsäure; von H. Yssel de Schepper und F. Beilstein 301

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aethylidenchlorür; von Bernhard Tollens 311

Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers. Dritte Abhandlung :

Ueber das Cumol des Steinkohlentheers; von F. Beilstein und A. Kögler 317

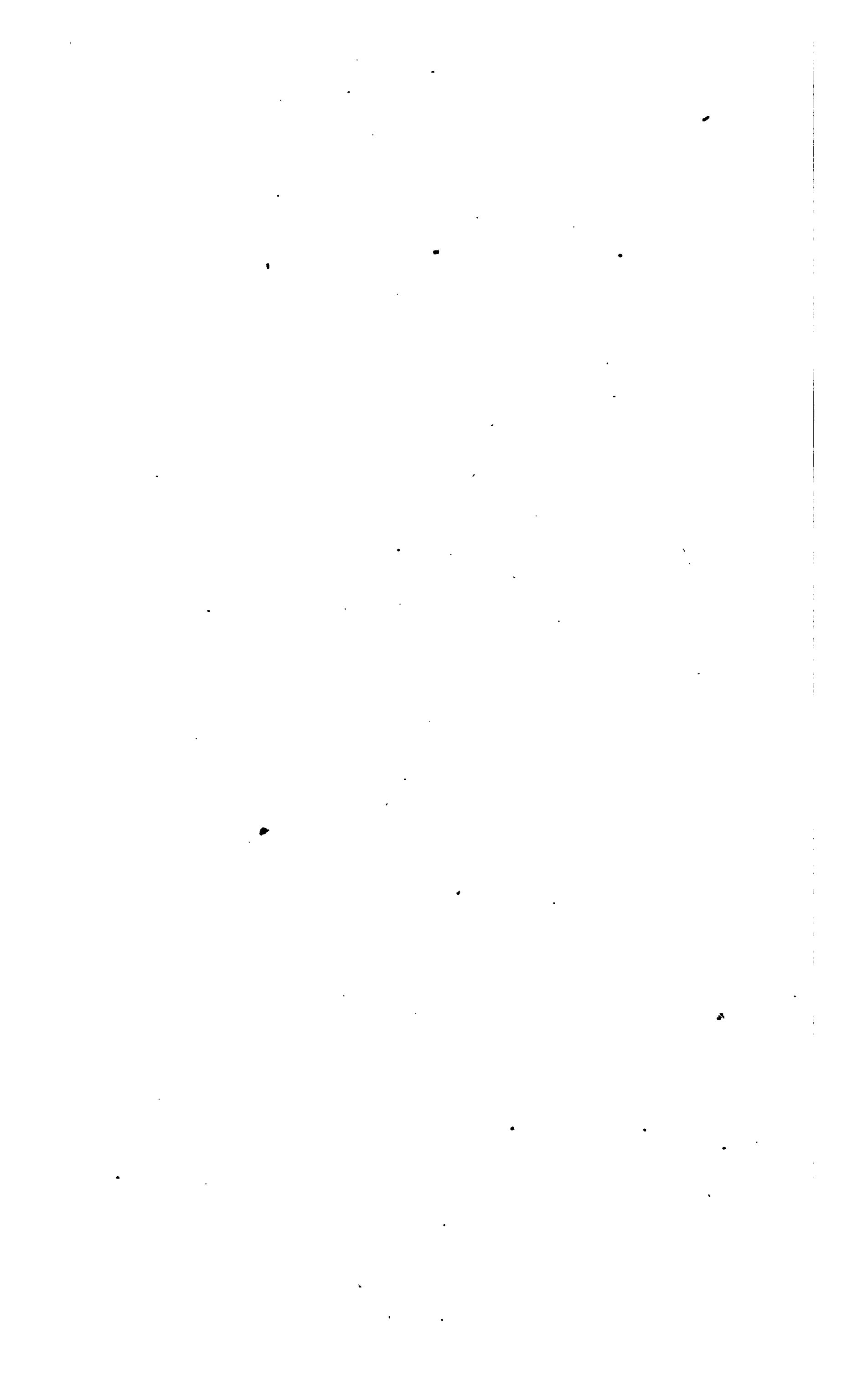
Studien über die s. g. aromatischen Säuren; von Emil Erlenmeyer in Heidelberg 327

Ueber die Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand auf Azodinaphtyldiamin; von W. H. Perkin 359

Vorlesungsversuche 369

Ueber die Darstellung der Phtalsäure und der Chloroxynaphtalinsäure im Grofsen; von P. und E. Depouilly 373

Notiz über die Einwirkung der Salzsäure auf Azobenzid; von N. Zinin 376



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVII. Bandes erstes Heft.

Ueber Erbinerde und Yttererde;

von *J. Bahr* und *R. Bunsen.*

Zur Darstellung der Erbinerde und Yttererde benutzt man am Besten Gadolinit. Durch Behandeln dieses Fossils mit Salzsäure erhält man nach Abscheidung der Kieselsäure eine Lösung, aus der nach Zusatz von Salzsäure ein röthlicher Niederschlag durch Oxalsäure gefällt wird, der sich aus der kochenden Flüssigkeit sehr leicht absetzt und durch *Decantation* ausgewaschen werden kann. Derselbe enthält aufser verschwindend kleinen Spuren von Mangan und Kieselerde noch Kalkerde nebst Cer-, Lanthan- und Didymoxyd. Diese letzteren werden unter den bekannten Vorsichtsmafsregeln mit schwefelsaurem Kali aus der in salpetersaures Salz verwandelten Fällung entfernt und die dabei gelöst erhaltenen schwefelsauren Doppelsalze der Ytteriterden wieder mit Oxalsäure gefällt. Die Fällung wird in einem offenen Platintiegel geglüht, der Rückstand durch sorgfältiges Auskochen von dem dabei befindlichen kohlensauren Kali getrennt, in Salpetersäure gelöst und durch Oxalsäure aus der sauren Lösung gefällt. Giebt eine möglichst concentrirte, aus den durch Glühen dieser Fällung erhaltenen Erden bereitete salpetersaure Lösung bei intensivem, durch eine möglichst dicke

Flüssigkeitsschicht strahlendem Lichte im Spectralapparat noch Spuren der Absorptionsbänder des Didymspectrums, was gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, so mufs die Behandlung mit schwefelsaurem Kali so oft wiederholt werden, bis jede Spur des Didymspectrums beseitigt ist. Die letzten Antheile Kalkerde und Magnesia, welche die Lösung noch enthalten kann, trennt man durch Fällung der in Salpetersäure gelösten Erden mit Ammoniak. Die Auflösung des Ammoniakniederschlags in einem Ueberschufs von Salpetersäure giebt nun, mit Oxalsäure gefällt, die reinen Ytteriterden als oxalsaure Salze. Aus diesem so gereinigten Material haben wir die beiden Erden nach den in Folgendem beschriebenen Methoden abgeschieden.

I. *Erbinerde.*

Dampft man die Lösung eines Gemenges von essigsaurer Erbinerde und Yttererde im luftleeren Raume über Schwefelsäure ab, so werden die ersten Krystallisationen viel reicher an Erbinerde als die späteren. Allein es scheint, als ob durch fortgesetztes Umkrystallisiren der zuerst ausgeschiedenen Antheile des Salzes eine vollständige Trennung beider Erden nicht zu erreichen ist. Dagegen zeigt ein Gemenge von salpetersaurer Erbinerde und Yttererde, das man durch Glühen der oxalsauren Salze und Auflösen der abgeschiedenen Erden in Salpetersäure erhält, ein eigenthümliches Verhalten, durch das es uns möglich geworden, die Erbinerde reiner, als es bisher geschehen ist, abzuscheiden.

Die bis zur Syrupconsistenz abgedampfte Lösung der salpetersauren Salze schiefst in zerfliefslichen Krystallblättern an, welche sich vollständig in Wasser wieder lösen lassen und die aus den neutralen Salzen beider Erden bestehen.

Dampft man weiter als zur Syrupconsistenz ein, bis die ersten Blasen von salpetriger Säure zu entweichen beginnen,

so löst sich auch jetzt noch die beim Erkalten glasig erstarrte Salzmasse vollständig in Wasser auf. Geschah die Lösung in der möglichst geringsten Menge kochenden Wassers, so scheidet sich beim Erkalten ein in harten rosenrothen kleinen Nadeln krystallisirtes Salz ab, welches aus krystallwasserhaltiger, zweifach-basisch salpetersaurer Erbinerde besteht, die noch erhebliche Mengen des entsprechenden Yttererdesalzes enthält. Das Salz ist in Wasser, das viel salpetersaure Yttererde oder Erbinerde enthält, unzersetzt löslich, zerfällt aber mit reinem Wasser behandelt in Salpetersäure und unlösliches überbasisch salpetersaures Salz.

Treibt man die Abdampfung noch weiter, als bis zum Erscheinen der ersten Blasen von salpetriger Säure, so scheidet sich beim Auflösen der erkalteten Masse ein gelblicher gelatinöser Niederschlag ab, der aus einem Gemenge überbasischer salpetersaurer Erbinerde und Yttererde besteht und der in der Mutterlauge sowohl, wie in reinem Wasser unlöslich ist.

In diesem Verhalten ist der Weg vorgezeichnet, den man zur Gewinnung der Erbinerde einzuschlagen hat.

Die salpetersauren Salze der reinen Ytteriterden werden in einer Platinschale über einer kleinen Gasflamme bis zum deutlichen Erscheinen der ersten Gasblasen von salpetriger Säure eingedampft. Beim schnellen Abkühlen der Schale in kaltem Wasser erstarrt die zähflüssige Masse zu einem durchsichtigen, schmutzig-röthlichen Glase von solcher Sprödigkeit, daſs dasselbe beim Berühren nicht selten mit einer kleinen Explosion, wie eine Bologneser Flasche, in Stücke zerspringt. Man löst die Masse unter Erwärmung der Platinschale in gerade so viel Wasser auf, daſs die kochende Flüssigkeit nicht mehr getrübt erscheint, und trennt die beim langsamen Erkalten in Nadeln ausgeschiedene zweifach-basisch salpetersaure Erbinerde von der Mutterlauge durch

Decantation und rasches Abspülen der kleinen Krystalle mit Wasser, das ungefähr 3 pC. Salpetersäure enthält. Behandelt man die erhaltene Mutterlauge in gleicher Weise, so erhält man eine zweite Krystallisation, und durch Behandlung der abermals zurückbleibenden Mutterlauge eine dritte u. s. f. Vereinigt man die ersten an Erbinerde reicheren Krystallisationen und behandelt man dieselben nach Zusatz von etwas Salpetersäure in gleicher Weise, so erhält man eine zweite Reihe an Erbinerde noch reicherer Krystallisationen, mit denen man wiederum in gleicher Weise verfährt u. s. f.

Wir werden im Folgenden der Kürze und des leichteren Ueberblicks wegen eine einfache Bezeichnung der bei diesen Darstellungen sich ergebenden Producte einführen.

Durch α, β, γ bezeichnen wir die ursprünglichen, zu den verschiedenen Darstellungen verwandten salpetersauren Salze; durch 0α das Material zur ersten Krystallisationsreihe, durch 1α die erste Krystallisationsreihe, durch 2α die aus den Producten dieser ersten erhaltene zweite Krystallisationsreihe u. s. w.; ferner durch $1\alpha_1$, $1\alpha_2$, $1\alpha_3$ . .; $2\alpha_1$, $2\alpha_2$, $2\alpha_3$ . . ., die aufeinanderfolgenden Krystallisationsproducte der einzelnen Krystallisationsreihen.

Nach dieser Schreibweise bezeichnet z. B. $3\alpha_4$ ein Product, welches man auf folgende Weise erhielt. Die ursprüngliche, bei der Darstellung α der Bearbeitung unterworfene Masse 0α gab die Reihe von Krystallisationen $1\alpha_1$, $1\alpha_2$, $1\alpha_3$ . . . . . Durch Vereinigung einer Anzahl derselben wurde eine zweite Masse erhalten, aus der sich die Krystallisationen $2\alpha_1$, $2\alpha_2$, $2\alpha_3$ . . . ergaben; eine Anzahl dieser wiederum vereinigt diente zur dritten Krystallisationsreihe $3\alpha_1$, $3\alpha_2$...; die vierte Krystallisation dieser Reihe ist das oben bezeichnete Product $3\alpha_4$.

Die erste Darstellung (α) wurde mit ungefähr 60 Grm. Ytteriterden ausgeführt. Um das Fortschreiten der durch das

beschriebene Verfahren bewirkten Reinigung der Erbinerde verfolgen zu können, hielten wir es für nöthig, von Zeit zu Zeit das Atomgewicht der erhaltenen gemischten Producte zu bestimmen. Die durch Weifsglühen in einem Platintiegel erhaltenen genau gewogenen Erden wurden zu diesem Zweck mit ihrer ungefähr vierzigfachen Menge Wasser übergossen und die zur Lösung derselben gerade nöthige Menge Schwefelsäure mittelst einer kleinen graduirten Pipette hinzugefügt. Sobald nach längerem Erwärmen jede Trübung verschwunden und die Erden vollkommen gelöst waren, wurde die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, wobei sich das nur noch wenig von freier Schwefelsäure durchfeuchtete schwefelsaure Salz abschied. Setzt man den dasselbe enthaltenden kleineren Platintiegel in einen als Luftbad dienenden gröfseren auf ein in diesem letzteren befindliches Platindreieck, so läfst sich die überschüssige Schwefelsäure leicht unter ihrem Kochpunkt, ohne alle Gefahr eines Verlustes abrauchen. Bleibt das Gewicht des inneren Tiegels bei allmälig erhöhter Temperatur, die nicht bis zur angehenden Glühhitze des äufseren Tiegels steigen darf, constant, so braucht man nur noch das auf diese Art wasserfrei erhaltene schwefelsaure Salz zu wägen, um aus seinem Gewicht und aus dem bekannten Gewicht der darin enthaltenen Erden das Atomgewicht der in dem erhaltenen Product vorhandenen unreinen Erbinerde berechnen zu können. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Salz gelöst, durch Oxalsäure gefällt, die Fällung geglüht, die auf diese Weise wieder gewonnenen Erden in Salpetersäure gelöst und dem Producte, welchem sie entnommen war, wieder hinzugefügt. Aus der zur Darstellung benutzten Salzmasse wurden 12 Krystallisationen, nämlich 1 α_1 bis 1 α_{12} hergestellt; 1 α_1 bis 1 α_6, welche zusammen ungefähr 25 Grm. wogen, waren, was röthliche Färbung und sonstige Beschaffenheit betrifft,

nicht von einander im Aeufseren zu unterscheiden; die leuchtenden Spectren, die sie beim Glühen vor dem Spalt des Spectralapparats gaben, zeigten sich für das Auge an Intensität und Deutlichkeit nicht merklich verschieden; eben so die Absorptionsspectren bei gleicher Verdünnung der Lösungen.

Die Krystallisation $1\alpha_7$ war weniger röthlich, $1\alpha_8$ noch weniger und $1\alpha_9$ schon fast weifs; in derselben Ordnung zeigte sich bei diesen späteren Krystallisationsproducten eine Abnahme in der Intensität des leuchtenden Erbiumspectrums, so wie des den Lösungen dieser Erde eigenthümlichen Absorptionsspectrums; dagegen kamen wieder Spuren des Didymspectrums zum Vorschein, die bei den Krystallisationen $1\alpha_{10}$ bis $1\alpha_{12}$ sehr erheblich zunahmen. Dieses letztere Verhalten beweist, dafs bei unserer Darstellungsmethode das Didym und ohne Zweifel auch Cer und Lanthan aus der Erbinerde entfernt wird und sich in den yttererdereicheren Mutterlaugen concentrirt.

Die folgenden Versuche geben einen Begriff von der Zunahme des Erbiumgehalts in den einzelnen Krystallisationen :

Bezeichnung der Krystallisation.	Angewandtes Gewicht der Erden.	Erhaltene schwefelsaure Salze.	Berechnetes Atom der gemischten Erden.
0α	0,8592 Grm.	1,7166 Grm.	40,08
$1\alpha_8$	0,8421 „	1,5430 „	48,05
$1\alpha_1$	0,8372 „	1,5132 „	49,54.

Durch Vereinigung der Krystallisationen $1\alpha_1$ bis $1\alpha_6$ wurde die Masse $2\alpha_0$ erhalten, deren Krystallisationen folgende Resultate gaben :

Bezeichnung der Krystallisationen.	Angewandtes Gewicht der Erden.	Erhaltene schwefelsaure Salze.	Berechnetes Atom der gemischten Erden.
$2\,\alpha_7$	0,8755 Grm.	1,5299 Grm.	53,52
$2\,\alpha_3$	1,0167 "	1,7165 "	58,11
$2\,\alpha_1$	1,0055 "	1,6851 "	59,18
$2\,\alpha_1$	1,0507 "	1,7618 "	59,10.

Da das Material, welches die letzten Krystallisationen umfafste, schon ziemlich zusammengeschmolzen war, so wurde eine zweite Darstellung β mit reichlicherem Material begonnen.

Die Atomgewichtsbestimmungen ergaben :

Bezeichnung der Krystallisation	Angewendetes Gewicht der Erden	Erhaltene schwefelsaure Salze	Berechnetes Atom der gemischten Erden
$0\,\beta$	0,8592 Grm.	1,7166 Grm.	40,08
$1\,\beta_1$ bis $1\,\beta_4$	0,7410 "	1,3474 "	48,88
$2\,\beta_1$ bis $2\,\beta_3$	0,9618 "	1,6580 "	55,26

Um die Reinigung noch weiter treiben zu können, wurden die Krystallisationen $2\,\alpha_1$ bis $2\,\alpha_7$ mit den Krystallisationen $2\,\beta_1$ bis $2\,\beta_3$ zu einer Masse vereinigt, die zu der folgenden Darstellung γ benutzt wurde, welche folgende Resultate gab :

Bezeichnung der Krystallisation	Angewendetes Gewicht der Erden	Erhaltene schwefelsaure Salze	Berechnetes Atom der gemischten Erden
$0\,\gamma$	—	—	zwischen 53,5 und 59,2
$1\,\gamma_2$ und $1\,\gamma_3$	0,4964 Grm.	0,8257 Grm.	60,30
$1\,\gamma_1$	0,3517 "	0,5844 "	60,46
$2\,\gamma_3$	0,6275 "	1,0323 "	62,01
$2\,\gamma_2$	0,5296 "	0,8709 "	62,06
$2\,\gamma_1$	0,7806 "	1,2730 "	63,41
$3\,\gamma_1$ und $3\,\gamma_2$	0,7870 "	1,2765 "	64,31

Durch eine fünfmal wiederholte Reinigung der Ytteriterden steigt daher das Atomgewicht derselben von 40,1 auf 64,3. Nimmt man an, dafs die Erbinerde wie die Yttererde aus gleichen Atomen besteht, so ergiebt sich das Atomgewicht des Erbiums zu : Er = 56,3.

Wir sind weit entfernt, diefs Atomgewicht 56,3 für sehr genau zu halten, glauben vielmehr, dafs dasselbe noch um mehrere Hundertel des von uns erreichten Werthes gröfser sein kann. Wir geben es daher nur als eine vorläufige Bestimmung, die noch einer erheblichen Verbesserung fähig sein wird.

Das Atomgewicht 39,68, welches Delafontaine aus einer nach Mosander's alter Methode dargestellten Erbinerde abgeleitet hat, und das er noch keineswegs für genau hält, sondern nur als der Wahrheit sehr nahe kommend betrachtet, weicht mehr als zu erwarten war von unserem Werthe 56,3 ab. Die schwefelsaure Erbinerde, die von ihm zur Ableitung dieses Werthes benutzt wurde, mufs, auf wasserfreie Substanz berechnet, noch mit fast 60 pC. schwefelsaurer Yttererde verunreinigt gewesen sein, und die grofse Uebereinstimmung in der von ihm gefundenen Zusammensetzung der aus verschiedenen Darstellungen erhaltenen schwefelsauren Salze in zufälligen Umständen ihren Grund gehabt haben.

Um die Zusammensetzung einiger Erbinerdeverbindungen zu ermitteln, haben wir folgende Versuche angestellt :

1,1601 Grm. (*a*) der gut krystallisirten basisch-salpetersauren Erbinerde, welche mit Wasser, das 3 pC. Salpetersäure enthielt, und darauf mit Alkohol abgespült und über Schwefelsäure getrocknet war, wurden in einem Platintiegel so lange über 260° C. erhitzt, bis das bei etwas gesteigerter Temperatur nicht mehr abnehmende Gewicht 1,0192 Grm. (*b*) betrug; das Salz hinterliefs, nachdem die Temperatur allmälig bis zur Weifsgluth gesteigert war, 0,7155 Grm. (*c*) Erbinerde. Diese 0,7155 Grm. (*c*) wurden in demselben Platintiegel mit Wasser digerirt, durch Zutropfen von Schwefelsäure gelöst und die völlig klare rosenrothe Lösung stets unter dem Kochpunkte, bei allmälig steigender Temperatur

bis zur vollständigen Verflüchtigung der Schwefelsäure erhitzt. Das erhaltene wasserfreie schwefelsaure Salz, welches bei etwas erhöhter Temperatur nicht mehr an Gewicht abnahm, wog 1,1593 Grm. (*d*). Die hellrothe Masse wurde in demselben Tiegel wieder in Wasser vollständig gelöst, unter dem Kochpunkt bis zur Trockenheit eingedampft, die ausgeschiedenen rosenrothen, gut ausgebildeten Krystalle mit etwas Wasser benetzt, und im luftleeren Raume über Schwefelsäure, bis das Gewicht constant wurde, getrocknet; das Salz wog jetzt 1,4272 Grm. (*e*). 1,1764 Grm. (*f*) bei 101° C. getrocknete oxalsaure Erbinerde gab nach dem Glühen 0,6923 Grm. (*g*) Erbinerde.

1. *Erbinerde.* — Wird salpetersaure oder oxalsaure Erbinerde stark und anhaltend bei Luftzutritt geglüht, so bleibt als Rückstand reine Erbinerde zurück, die durch Glühen in Wasserstoffgas nicht an Gewicht abnimmt. Sie besitzt keine gelbe, sondern eine schwach rosenrothe Farbe, schmilzt in der heftigsten Weifsglühhitze nicht und glüht mit intensivem *grünen* Licht, wenn sie als schwammige Masse heftig erhitzt wird; in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure ist sie schwierig, aber vollständig beim Erwärmen löslich; ihre Verbindungen sind mehr oder weniger hell rosenroth gefärbt, die wasserhaltigen meistens mehr als die wasserfreien. Ihre Salze reagiren sauer und schmecken süfs adstringirend. Mit Wasser verbindet sie sich nicht direct. Aus Versuch (*c*) und (*d*) ergiebt sich folgende Zusammensetzung derselben :

				Berechnet	Gefunden
Erbium	1 At.	=	56,3	87,56	87,59
Sauerstoff	1 At.	=	8,0	12,44	12,41
			64,3	100,00	100,00.

2. *Schwefelsaure Erbinerde.* — Das Salz schiefst bei 100° in glasglänzenden, harten, durchsichtigen, wohl aus-

gebildeten, luftbeständigen, hell rosenrothen Krystallen an, die in höherer Temperatur ihr Krystallwasser vollständig verlieren, und dasselbe beim Uebergiefsen mit Wasser unter lebhafter Erhitzung wieder aufnehmen. In Wasser ist das wasserhaltige Salz sehr schwierig und langsam, das wasserfreie sehr leicht und schnell auflöslich. Beim Glühen wird es unter Ausgabe von Schwefelsäure theilweise zersetzt. Die Lösung desselben schmeckt wie alle Erbinerdesalze adstringirend süfs und reagirt stark sauer. Aus den Versuchen (*c*) (*d*) (*e*) ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

			Berechnet		Gefunden
Erbiumoxyd	3 At.	=	192,9	50,12	50,13
Schwefelsäure	3 At.	=	120,0	31,18	31,10
Wasser	8 At.	=	72,0	18,70	18,77
			384,9	100,00	100,00.

3. *Basisch-salpetersaure Erbinerde.* — Das durch successives Abspülen mit salpetersäurehaltigem Wasser und mit Alkohol von der Mutterlauge getrennte, über Schwefelsäure getrocknete Salz bildet kleine, undeutlich ausgebildete, hell rosenrothe, nadelförmige Krystalle, die luftbeständig sind, beim Erwärmen ihr Krystallwasser verlieren, und beim Glühen, ohne ihre Form zu ändern, in Erbinerde übergehen. Das Salz löst sich ziemlich schwierig in Salpetersäure und wird durch Wasser in Salpetersäure und ein gelatinöses überbasisches Salz zerlegt. Nach Versuch (*a*) (*b*) (*c*) besteht diese Verbindung aus :

			Berechnet		Gefunden
Erbinerde	2 At.	=	128,6	61,36	61,68
Salpetersäure	1 At.	=	54,0	25,76	26,18
Wasser	3 At.	=	27,0	12,88	12,14
			209,6	100,00	100,00.

4. *Oxalsaure Erbinerde.* — Das Salz wird aus kochenden sauren Erbinerdelösungen, als hellrosenrothes, schweres sandiges Pulver gefällt, das sich leicht durch Decantation

auswaschen läfst und sein Krystallwasser erst in der Nähe der Temperatur vollständig verliert, bei welcher die Zersetzung der Oxalsäure beginnt. Aus Versuch (*f*) und (*g*) ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Salzes :

			Berechnet		Gefunden
Erbiumoxyd	1 At.	=	64,3	58,83	58,85
Oxalsäure	1 At.	=	36,0	32,94	32,92
Wasser	1 At.	=	9,0	8,23	8,23
			109,3	100,00	100,00.

Wir wenden uns nun zu dem Spectrum der Erbinerde, welches das sicherste Hülfsmittel zur Entscheidung der streitigen Fragen abgiebt, die sich an die sogenannten Ytteriterden knüpfen.

O. Popp *) glaubt sich durch seine Untersuchungen zu dem Schlusse berechtigt, dafs die Erbinerde und Terbinerde gar nicht existiren, und dafs Alles, was man für diese Erden gehalten hat, eine unreine, mit Ceritoxyden gemischte Yttererde gewesen sei; er vindicirt dabei den Yttererdeverbindungen ein eigenthümliches Absorptionsspectrum.

Delafontaine **) glaubt dagegen noch die Existenz dieser Erden, der Erbinerde, Terbinerde und Yttererde, annehmen zu können, und schreibt der Terbinerde ein eigenthümliches Absorptionsspectrum zu, dessen Hauptstreifen sich von zwei Didymstreifen nicht durch ihre Lage, aber wohl durch geringere Breite unterscheiden sollen. — Die Widersprüche und Irrthümer, welche sich in diesen Angaben der neuesten Arbeiten über die Ytteriterden finden, lassen sich leicht beseitigen, wenn man die Absorptionsspectren, welche die Erden des Gadolinits geben, mit etwas mehr Sorgfalt,

*) Diese Annalen CXXXI, 179.

**) Daselbst CXXXIV, 115.

als es geschehen zu sein scheint, untersucht und vergleicht.

Die *scharf* begrenzten Linien der Spectren ändern ihre Begrenzung nicht bei wechselnder Intensität der Lichtquelle. Ihre Lage im Spectrum läfst sich daher leicht mit aufserordentlicher Schärfe bestimmen. Die breiten verwaschenen Streifen dagegen unterscheiden sich aus leicht begreiflichen Gründen von jenen Linien dadurch, dafs ihre Breite mit der Intensität der Lichtquelle, oder mit der Concentration und Dicke der absorbirenden Schicht im hohen Grade variirt. Bei solchen Streifen können daher nur die Maxima und Minima ihrer Helligkeit Anhaltspunkte zur Messung und Vergleichung geben. Will man Spectren mit Streifen der letzteren Art unter einander vergleichen, so ist es durchaus unerläfslich, die Lichtstärke so zu wählen, dafs man die Lichtmaxima der hellen oder die Lichtminima der dunkelen Streifen mit dem Auge erkennen kann. Nur unter diesen Umständen erscheint eine Vergleichung der über einander entworfenen Spectren und ein Urtheil über ihre Identität oder Verschiedenheit möglich. Nach diesem Principe sind die auf Tafel I gezeichneten Spectren entworfen. Figur 2 giebt das Absorptionsspectrum einer Lösung von salpetersaurer Erbinerde; Fig. 5 das Absorptionsspectrum einer Lösung von salpetersaurem Didymoxyd, beide auf dieselbe Scala bezogen, welche den in Pogg. Annalen CXIX, 1 veröffentlichten Spectrentafeln, so wie den bei Lenoir erschienenen grofsen farbigen Tafeln zu Grunde gelegt ist. Die Lösungen der schwefelsauren, chlorwasserstoffsauren und aller anderen noch von uns untersuchten Verbindungen geben in ihren Lösungen Spectren, welche von denen der Zeichnung, was die Lage der Streifen anbelangt, in nichts verschieden sind.

Fig. 2 und 5 zeigen, dafs im Absorptionsspectrum der Didymlösungen keine einzige Linie auftritt, die sich im Absorptionsspectrum des Erbiums wieder findet.

Schwächt man die Absorptionsbänder, welche man mit den nach Delafontaine dargestellten Terbinerdelösungen erhält und welche derselbe der Terbinerde zuschreibt, in geeigneter Weise, so sieht man, dafs die Minima der Helligkeit derselben mit den Helligkeitsminimis entsprechender Streifen des *Didymspectrums* und *Erbiumspectrums* genau zusammen fallen, und dafs sie schwächer werden und endlich ganz verschwinden, wenn man die Didymverunreinigung zu wiederholten Malen, mittelst der bekannten Trennungsmethode durch schwefelsaures Kali, so wie die Erbinerde auf die oben angegebene Weise aus den Lösungen entfernt. Man kann daraus mit Sicherheit schliefsen, dafs keine ein Spectrum gebende Terbinerde existirt. Dafs die von Delafontaine am Weitesten im blauen Ende des Spectrums in allen dreien von ihm gegebenen Spectren gleichliegend gezeichneten Absorptionsbänder in Beziehung auf Erbium und Didym keineswegs coincidiren, davon kann man sich ebenfalls durch eine angemessene Schwächung der Spectren leicht überzeugen.

Die Erbinerde unterscheidet sich von allen bisher bekannten Stoffen durch ein optisches Verhalten, welches in hohem Grade interessant ist. Die *feste* Substanz derselben giebt nämlich beim Glühen in der Flamme der nichtleuchtenden Lampe ein Spectrum mit hellen Streifen, die so intensiv sind, dafs man sie zur Erkennung der Erbinerde benutzen kann. Die glühende Erbinerde leuchtet mit *grünem* Lichte und ist, wenn ihre Temperatur eine bedeutende Höhe erreicht hat, mit einem grünen Schein in der Flamme umgeben, so dafs man zu dem Glauben verleitet werden könnte, dieser Schein werde von einer Verflüchtigung der Erde und die

hellen Spectralstreifen von dem Lichte dieses verflüchtigten Antheils bedingt; allein es läfst sich leicht beweisen, dafs dieser grüne Schein nur eine einfache Folge der Irradiation ist, welche durch das ungewöhnlich grofse Emissionsvermögen der Erbinerde bedingt wird. Derselbe erstreckt sich nämlich nach allen Richtungen, namentlich nach oben und nach unten gleich weit, was bei den von Proben in der Flamme aufsteigenden leuchtenden Dämpfen aus leicht begreiflichen Gründen niemals der Fall sein kann. Bringt man ferner die glühende Erbinerdeprobe so nahe vor den Spalt, dafs man ohne das brechende Prisma ein deutliches Bild von derselben erhalten würde, so sieht man ein schmales begrenztes continuirliches Spectrum mit intensiv hellen Streifen, die sich weder nach oben, noch nach unten über die Grenzen dieses continuirlichen Spectrums hin ausdehnen. Körper, welche in der Flamme flüchtig sind und deren glühende Dämpfe Spectren geben, zeigen auf dieselbe Weise vor den Spalt gebracht, unter dem schmalen continuirlichen Spectrum der festen Probe stets die Spectrallinien der aufsteigenden Dämpfe. Hebt man endlich einen Schirm mit scharfem Rande zwischen dem Auge und der glühenden Erde langsam empor, so verschwindet der über derselben sichtbare Schein augenblicklich, sobald der Schirm die glühende Erde verdeckt. Es kann daher kein Zweifel bestehen, dafs man es hier mit dem Spectrum der festen glühenden Erde, und nicht mit dem Spectrum, welches dem Dampfe desselben zukommt, zu thun hat. Und so besitzen wir in der Erbinerde bis jetzt die einzige feste Substanz, welche unmittelbar beim einfachen Glühen ein Spectrum mit hellen Streifen giebt. — Um über diese merkwürdige Erscheinung, welche der Erstgenannte von uns schon vor längerer Zeit beobachtet hat, weitere Aufschlüsse zu gewinnen, lag es uns vor Allem daran, das Spectrum von der gröfsten Schärfe und Intensität zu erhalten.

Es handelt sich zu diesem Zwecke um eine Erhöhung des Emissionsvermögens der Erbinerde. Wir haben uns bei dieser Aufgabe von folgenden Betrachtungen leiten lassen: Nach dem Kirchhoff'schen Theorem besteht für gleiche Temperatur und gleiche Lichtart ein constantes Verhältnifs zwischen dem Absorptionsvermögen und dem Emissionsvermögen der Körper, so dafs wenn jenes wächst, auch dieses zunimmt. Macht man die glatte Oberfläche eines undurchsichtigen Körpers rauh, so wird, wegen der an den Unebenheiten vermehrten Lichtreflexionen sein Absorptionsmögen und also auch sein Emissionsvermögen gröfser. Man erhält daher schon ein intensiveres und vollständigeres Spectrum, als die dichte Erbinerde zu geben vermag, wenn man ein Körnchen salpetersaure Erbinerde an einem haarfeinen Platindrahte rasch erhitzt, wodurch sich die Erde in Gestalt einer schwammigen Masse mit rauher poröser Oberfläche abscheidet.

Das Emissionsvermögen läfst sich aber weiter noch auf eine andere Weise um ein Bedeutendes erhöhen. Die Theorie fordert nämlich und die alltägliche Erfahrung bestätigt es, dafs Körper, deren rauhe Oberfläche keine regelmäfsige Reflexion gestattet, durch Benetzen mit einer farblosen Flüssigkeit dunkeler werden. Die graue Farbe einer frisch getünchten Wand verwandelt sich in blendendes Weifs, wenn das Wasser durch Verdunstung verschwunden ist. Verblafste Wandgemälde kommen wieder mit dunkelen Farbentönen zum Vorschein, wenn man sie mit Wasser benetzt. Jeder Tropfen von Wasser, Oel, Stearin und anderen durchsichtigen farblosen Flüssigkeiten bringt auf Papier, Sand, Kreide, überhaupt auf allen porösen Substanzen einen Fleck hervor, der bei auffallendem Lichte dunkeler erscheint, als seine Umgebung, und selbst dann noch dunkeler bleibt, wenn die inbibirte Substanz erstarrt ist. Die Durchtränkung einer porösen Substanz erhöht daher die Lichtabsorption derselben.

Nach dem Kirchhoff'schen Theorem mufs aber jede Erhöhung des Absorptionsvermögens eine gleiche Erhöhung des Emissionsvermögens zur Folge haben. Auch das Emissionsvermögen der Erbinerde läfst sich auf ähnliche Weise um ein Erhebliches steigern, wenn man die am Platindrahte haftende schwammige Erde mit nicht zu concentrirter Phosphorsäurelösung tränkt und glüht, und diese Operation so lange wiederholt, als die Deutlichkeit und Schärfe des Spectrums noch dadurch erhöht wird. Fährt man mit der Benetzung durch Phosphorsäure noch weiter fort, so nimmt die Deutlichkeit des Spectrums wieder ab und man erhält zuletzt ein höchst unvollkommenes und schwaches Spectrum. Der Grund dieser Abnahme liegt darin, dafs bei einem zu grofsen Phosphorsäurezusatze die Erde vollständig in phosphorsaures Salz übergeht, welches eine mehr oder weniger durchsichtige geschmolzene oder gefrittete Masse bildet und daher nur ein geringes Emissionsvermögen besitzen kann. Mit einer auf die angegebene Weise behandelten Erde erhält man ein Spectrum von aufserordentlicher Schönheit, dessen helle Streifen denen des Barytspectrums an Deutlichkeit und Intensität kaum nachstehen.

Vergleicht man die Lichtmaxima der hellen Streifen mit den Lichtminimis der dunkelen, welche die Absorptionsspectren der Erbinerdelösungen zeigen, so findet man zwischen beiden eine vollständige Coincidenz *).

---

*) Didymoxyd verhält sich der Erbinerde ganz analog. Durch Befeuchten des aus salpetersaurem Didymoxyd erhaltenen, an einem Platindrahte haftenden Oxyds mit Phosphorsäurelösung und nachheriges Glühen erlangt dasselbe die Eigenschaft, ein leuchtendes Spectrum zu geben, dessen helle Streifen mit den dunkelen Streifen des Absorptionsspectrums verdünnter Didymlösungen übereinstimmen (Tafel I, Fig. 6 u. 7).

Da das menschliche Auge bekanntlich Helligkeitsunterschiede, wie sie bei der Vergleichung solcher Maxima und Minima vorkommen, nur mit Genauigkeit aufzufassen vermag, wenn die absolute Helligkeit der zu vergleichenden Objecte gewisse, je nach den einzelnen Farben verschiedene Grenzen nicht überschreitet, so läfst sich die Coincidenz nur bei einigen Streifen schon auf den ersten Blick erkennen, während es bei anderen erforderlich ist, um den physiologischen Bedingungen zur richtigen Wahrnehmung der zu vergleichenden Objecte Genüge zu leisten, die Lichtstärke der Spectren in angemessener Weise zu variiren.

Wir besitzen also in der Erbinerde eine Substanz, mit welcher die Umkehrung der hellen Spectralstreifen in dunkele auf die einfachste Weise bewerkstelligt werden kann, und die eins der merkwürdigsten Beispiele der theoretisch nicht vorauszusehenden Thatsache abgiebt, dafs die Lage der Spectralstreifen eines Körpers dieselbe bleiben kann, mag dessen Temperatur unter 0° C. liegen, oder den Gefrierpunkt des Wassers um Tausende von Graden überschreiten.

Es ist nicht ohne Interesse, die hellen Spectren mit ihren entsprechenden Absorptionsspectren etwas genauer zu vergleichen. Wir geben zu diesem Zweck Fig. 3 das leuchtende Spectrum des Erbiumoxyds, wie wir es in der gröfsten Vollkommenheit durch die oben angegebenen Hülfsmittel haben hervorbringen können. Man sieht aus einer Vergleichung desselben mit dem Absorptionsspectrum Fig. 2 Folgendes :

1. Für sämmtliche Maxima der Hauptlinien α, β, γ, δ, ε, des Absorptionsspectrums finden sich genau entsprechende Maxima im leuchtenden Spectrum.

2. Die Absorptionsbänder und leuchtenden Bänder treten im Wesentlichen ihrer Intensität nach in gleicher

Reihenfolge auf, so dafs den stärksten dunkelen Bändern auch die stärksten hellen Bänder zu entsprechen pflegen.

3. Bei einigen Bändern findet diese Uebereinstimmung nicht statt, indem z. B. die starke Absorptionslinie Fig. 2 66,3 bis 67,3 bei β sich im Emissionsspectrum Fig. 3 nur durch einen schwachen, von 66,3 bis 67,3 vorhandenen Lichtschein zu erkennen giebt.

4. Zu den hellen Bändern des Emissionsspectrums treten neue, im Absorptionsspectrum nicht sichtbare Streifen hinzu, z. B. Fig. 3 100 bis 103, ferner 56 bis 59.

Das negative, in Fig. 5 durch eine stärkere, in Fig. 6 durch eine schwächere Lösung erzeugte Didymspectrum und das positive Fig. 7 ist wegen der geringen Schärfe und Deutlichkeit des letzteren weniger zu solchen Vergleichungen geeignet; doch zeigt sich auch hier, dafs die Hauptlinien, was Lage der Maxima und relative Intensität anbelangt, vollkommen übereinstimmen. Die Absorptionsspectren Fig. 5 und 6 wurden mittelst einer Lösung des salpetersauren Didymoxyds erzeugt. In den Spectren der Lösungen anderer Didymsalze, namentlich der Chlorverbindung und des schwefelsauren Salzes, haben wir ebenfalls keinerlei Verschiedenheiten wahrnehmen können.

Es schien uns von besonderer Wichtigkeit, zu untersuchen, welchen Einflufs der Aggregatzustand der Erbium- und Didymverbindungen auf das Spectrum ausübt. Nur die letzteren verhalten sich in dieser Beziehung eigenthümlich.

Läfst man das Licht von einer leuchtenden Gasflamme durch einen nur 1 Millimeter dicken Krystall von schwefelsaurem Didymoxyd in den Spalt des Spectralapparates treten, so erhält man ein Absorptionsspectrum von aufserordentlicher Schärfe und Schönheit, in welchem sich nicht weniger als 17 Streifen unterscheiden lassen. Fig. 4 giebt eine Abbildung dieses Spectrums. Man sieht aus derselben, dafs

dieselbe Erscheinung, welche man bei der Concentration einer Didymoxydlösung in Beziehung auf die Streifen des Absorptionsspectrums beobachtet, auch für feste Didymverbindungen gilt — die Erscheinung nämlich, dafs mit der Concentration des Didymgehaltes die Intensität der Absorptionsbänder zunimmt und immer mehr und deutlicher sich sondernde neue Absorptionsbänder für das Auge sichtbar werden. Da der Krystall das Didymoxyd in einer concentrirteren Form enthält, als irgend eine Lösung, so kann es nicht befremden, dafs hier die Absorptionsbänder in besonderer Vollendung auftreten.

Merkwürdig ist der Streifen Fig. 4, 54 bis 55 der Scale, der so scharf begrenzt und so fein erscheint, dafs er in dieser Beziehung der *D* Linie des Sonnenspectrums kaum nachsteht.

Die Streifen der fraglichen Spectren Fig. 4 und 5 stimmen, was ihre Lage und Helligkeitsmaxima anbelangt, überein. Nur fehlt merkwürdiger Weise der schwache feine Streifen des Spectrums der Lösungen Fig. 5, 30 bis 31 im Krystallspectrum; dieses letztere zeigt dagegen den schwachen feinen Streifen 29 bis 30, der im Spectrum der Lösung fehlt. Dafs es sich bei diesen beiden Streifen nicht um einen bei so nahe liegenden Linien leicht möglichen Beobachtungsfehler handelt, davon kann man sich dadurch leicht überzeugen, dafs man das Krystallspectrum erzeugt und dann zwischen den Krystall und die Lichtquelle eine Lösung derselben Krystalle bringt. Dieselbe bewirkt, dafs in der Nähe des Scalentheils 30 statt des einen jetzt zwei Streifen auftreten. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs durch Veränderung des flüssigen Aggregatzustandes in den festen, Spectrallinien verschwinden und neue auftreten können.

Noch in einer anderen Beziehung sind die Verbindungen des Erbiums und Didyms von grofsem Interesse. Sie machen

es nämlich für einen speciellen Fall wenigstens möglich, eine Frage, die für das Wesen der Spectralerscheinungen von der eingreifendsten Bedeutung ist, und die bei den Spectren der meisten glühenden gasförmigen Substanzen für jetzt nicht lösbar zu sein scheint, mit Sicherheit zu entscheiden.

Wir wissen, dafs die verschiedensten Verbindungen eines Elementes, wenn sie in Gestalt glühender Dämpfe ein Spectrum geben, stets dieselben Spectrallinien erzeugen können; wir wissen aber nicht, ob in jenen hohen Glühtemperaturen diese Verbindungen noch als solche bestehen können, und ob es nicht vielmehr immer dasselbe, aus den verschiedenen chemischen Verbindungen in Freiheit gesetzte Element ist, von welchem das stete Wiederkehren derselben Linien bedingt wird. Bei den Erbium- und Didymverbindungen kann man mit Sicherheit behaupten, dafs es nicht das aus seinen Verbindungen abgetrennte Metall ist, sondern dafs es eben dessen Verbindungen selbst sind, an die sich, unabhängig von der Natur und Anzahl der mit dem Erbium und Didym in chemischer Verbindung befindlichen Stoffe, jene gleichbleibende optische Erscheinung knüpft; denn die glänzenden Spectralstreifen der glühenden Erbinerde kehren bei den Absorptionsspectren der Erbinerdelösungen mit unveränderter Lage, nur in umgekehrter Form als dunkle Streifen, ganz im Einklange mit dem Kirchhoff'schen Theorem, innerhalb einer niederen Temperatur wieder, welche jede Möglichkeit einer molecularen Spaltung ausschliefst.

Wir haben keine Erbiumverbindung beobachtet, deren Lösung nicht die Streifen des Absorptionsspectrums in unveränderter Lage hervorbrächte. Eben so zeigt sich dieselbe Erscheinung bei den festen durchsichtigen Verbindungen der Erde, ja sogar die undurchsichtigen Erbiumverbindungen machen in dieser Beziehung keine Ausnahme. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man von ihrer Ober-

fläche reflectirtes Sonnenlicht in den Spectralapparat gelangen läfst, wodurch neben den Fraunhofer'schen Linien noch die dunkeln Streifen des Erbiumspectrums zum Vorschein kommen. Da das Licht, welches vom Monde und den bisher untersuchten Planeten reflectirt wird, keine Spur solcher Streifen, sondern nur Fraunhofer'sche Linien hervorbringt, so kann man mit Sicherheit schliefsen, dafs Erbium- und Didymverbindungen an der Oberfläche jener Himmelskörper in vorwiegender Menge nicht auftreten. Gelingt es dereinst, für eine gröfsere Zahl von Elementen ähnliche Absorptionsstreifen im ultrarothen oder ultravioletten Theile des Spectrums nachzuweisen, wie man sie im sichtbaren Theile leider nur bei einer sehr beschränkten Zahl von Körpern kennt, so würden wir über die chemische Constitution der Planeten und ihrer Trabanten ähnliche Aufschlüsse erwarten dürfen, wie man sie von den selbstleuchtenden Himmelskörpern bereits gewonnen hat.

II. *Yttererde.*

Wir haben oben erwähnt, dafs sich die zweifach-basisch salpetersaure Erbinerde früher bildet uod abscheidet, als das entsprechende Yttererdesalz, wenn die neutralen salpetersauren Verbindungen bis zur angehenden Zersetzung erhitzt und in der geringsten Menge kochenden Wassers gelöst werden. Die Erbinerde läfst sich aber auf diese Weise dem Gemisch nicht vollständig entziehen. Die von ihr so viel als möglich befreiten, keine erhebliche röthliche Färbung mehr zeigenden Krystallisationen und Rückstände enthalten immer noch erhebliche Mengen derselben, die durch weiter fortgesetztes Auskrystallisiren des zweifach-basisch salpetersauren Salzes nicht mehr entfernt werden können. Da die Ceriterden, wie wir ebenfalls oben bemerkt haben, nicht in die erbinerdereichen Krystallisationen mit übergehen,

so concentriren sich die in der Gesammtmasse enthaltenen Spuren derselben in den yttererdereichen Portionen der Darstellung. Diese letzteren müssen daher, wenn sie wieder Spuren eines Didymspectrums zeigen, durch einmaliges oder wiederholtes Behandeln mit schwefelsaurem Kali von Neuem von dieser Verunreinigung befreit werden. Aus der so gereinigten, in schwefelsaures Salz verwandelten Masse erhielten wir die Yttererde auf folgende Weise rein: Die gemengten salpetersauren Erden wurden abgedampft und bis nahe zur Glühhitze in einem Sandbade allmälig erhitzt, bis sie in abgeschiedene Erden und überbasische Salze verwandelt waren. Die erkaltete Masse gab mit kaltem Wasser extrahirt einen Rückstand und eine Lösung, welche letztere wir nach einer ähnlichen Bezeichnung wie oben $1a_1$ nennen. Durch Behandlung des Rückstandes von $1a_1$ wurde ganz auf dieselbe Weise die Lösung $1a_2$ und ebenso $1a_3$, $1a_4$ erhalten. Alle diese Lösungen gaben vereinigt und auf dieselbe Art behandelt die Lösung $2a_1$, $2a_2$, $2a_3$. Diese drei letzten Producte wurden, da sich mit denselben keine Spur eines Spectrums mehr hervorbringen liefs, vereinigt und gaben mit Oxalsäure gefällt und geglüht die reine Yttererde.

0,7266 Grm. (a_1) dieser reinen Erde gaben in verdünnter Schwefelsäure gelöst, im Wasserbade abgedampft und allmälig bis über den Kochpunkt der Schwefelsäure erhitzt 1,4737 Grm. (b_1) wasserfreie schwefelsaure Yttererde, die bei noch etwas stärkerem Erhitzen nichts mehr an Gewicht verlor. Um einen Beweis für die Reinheit der nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Yttererde zu erhalten, wurde die Lösung derselben in Salpetersäure ungefähr zur Hälfte nach dem bei der Erbinerde beschriebenen Verfahren in zweifach-basisch salpetersaure Yttererde verwandelt, aus der rückständigen, das neutrale Salz enthalten-

den Hälfte die Erde abgeschieden und in schwefelsaures Salz verwandelt.

0,7856 Grm. (c_1) derselben gaben 1,5956 Grm. (d_1) wasserfreies schwefelsaures Salz, und nach dem Auflösen in Wasser, Krystallisiren und Trocknen über Schwefelsäure 2,0804 Grm. (e_1) wasserhaltiges Salz. 1,7078 Grm. (f_1) des bei 102° C. getrockneten oxalsauren Salzes gab nach dem Glühen 0,7856 Grm. (g_1) Yttererde. 0,8798 Grm. (h_1) der basisch-salpetersauren Yttererde gaben bei 295° C. entwässert 0,7340 Grm. (i_1) wasserfreies Salz und nach dem Glühen 0,4322 Grm. Yttererde (k_1).

Berechnet man das Atomgewicht des Yttriums aus a_1 und b_1 einerseits und aus c_1 und d_1 andererseits, so erhält man folgende, sehr gut unter einander stimmende Werthe:

a_1 und b_1 Yt = 30,90
c_1 und d_1 Yt = 30,80
Mittel 30,85

Als Atomgewicht einer nach der alten Mosander'schen Methode dargestellten Yttererde fand Delafontaine:

Yt = 32,00.

Wir gehen nun zu der Betrachtung einiger Verbindungen des Yttriums über.

1. *Yttererde.* Man stellt sie am besten durch Glühen der oxalsauren Yttererde dar. Sie bildet ein zartes, fast weifses Pulver und unterscheidet sich von der Erbinerde dadurch, dafs sie beim Erhitzen in der Oxydationsflamme nicht wie diese mit *grünem*, sondern mit *rein weifsem* Lichte glüht; sie zeigt weder selbst die geringste Spur eines leuchtenden Spectrums, noch geben die Lösungen ihrer Verbindungen ein Absorptionsspectrum. In der nicht leuchtenden Flamme ist sie weder schmelzbar, noch flüchtig, und kann daher auch in der Leuchtgasflamme erhitzt kein Dampfspectrum erzeugen. In Salpetersäure, Salzsäure und verdünnter

Schwefelsäure ist sie in der Kälte schwierig, beim Erwärmen aber nach längerer Zeit vollständig löslich und giebt vollkommen ungefärbte Lösungen. Mit Wasser läfst sie sich nicht direct vereinigen. Ihre Verbindungen reagiren sauer und besitzen wie die Erbinerde- und Lanthanerde-Salze einen süfsen, adstringirenden Geschmack. Aus den Bestimmungen a_1 u. b_1 und c_1 u. d_1 ergiebt sich folgende Zusammensetzung derselben :

		Berechnet	aus a_1 u. b_1	aus c_1 u. d_1
Yttrium	1 At. = 30,85	79,41	79,44	79,38
Sauerstoff	1 At. = 8,00	20,59	20,56	20,62
	38,85	100,00	100,00	100,00

2. *Schwefelsaure Yttererde.* — Man erhält das Salz beim Abdampfen seiner Lösungen im Wasserbade in wohlausgebildeten, luftbeständigen, durchsichtigen und völlig farblosen Krystallen, die ebenfalls erst in sehr hoher Temperatur ihr Krystallwasser vollständig verlieren und dasselbe beim Benetzen mit Wasser unter sehr heftiger Erhitzung wieder aufnehmen. Das Salz ist im wasserfreien Zustande viel mehr und schneller löslich, als im wasserhaltigen. Bei starkem Glühen giebt es Schwefelsäure aus. Seine Zusammensetzung ist nach a_1, b_1 und c_1, d_1, e_1 folgende :

		Berechnet	aus c_1 d_1 e_1	aus a_1 b_1
Yttererde	3 At. = 116,55	37,77	37,76	37,80
Schwefelsäure	3 At. = 120,00	38,89	38,94	38,87
Wasser	8 At. = 72,00	23,34	23,30	—
	308,55	100,00	100,00.	

2. *Basisch-salpetersaure Yttererde.* — Das Salz wird ganz auf dieselbe Art erhalten, wie die entsprechende Erbinerdeverbindung. Es bildet vollkommen weifse, nicht im mindesten röthlich gefärbte Nadeln, die an feuchter Luft zerfliefsen, ihr Krystallwasser erst in sehr hoher Temperatur

verlieren und beim Glühen reine Yttererde zurücklassen, ohne dafs dabei eine Schmelzung stattfindet. Von reinem Wasser wird die Verbindung zersetzt; sie löst sich aber im Wasser, welches neutrale salpetersaure Yttererde oder Erbinerde enthält. Durch Kochen mit Wasser entsteht eine gelatinöse überbasische Verbindung. Das Salz ist nach den Bestimmungen h_1 i_1 k_1 der Erbinerdeverbindung ganz analog zusammengesetzt :

			Berechnet	aus h_1 i_1 k_1
Yttriumoxyd	2 At.	= 77,70	48,96	49,13
Salpetersäure	1 At.	= 54,00	34,03	34,30
Wasser	3 At.	= 27,00	17,01	16,57
		158,70	100,00	100,00.

3. *Oxalsaure Yttererde.* — Dieselbe wird ganz auf gleiche Art erhalten, wie das Erbinerdesalz, und bildet nach dem Trocknen bei 100° ein zartes, völlig weifses, staubiges Pulver, das sein Wasser erst bei Temperaturen vollständig verliert, welche denen, wo Zersetzung der Oxalsäure eintritt, nahe liegen. Ihre Zusammensetzurg ist nach den Bestimmungen f_1 g_1 h_1 folgende :

			Berechnet	aus f_1 g_1 h_1
Yttererde	1 At.	= 38,85	46,33	46,00
Oxalsäure	1 At.	= 36,00	42,93	43,20
Wasser	1 At.	= 9,00	10,74	10,80
		83,85	100,00	100,00.

Wir haben im Verlauf der vorstehenden Untersuchung vergeblich nach Anhaltspunkten gesucht, welche es wahrscheinlich machten, dafs noch eine dritte Erde, die von Einigen angenommene Térbinerde, im Gadolinit vorkommt. Versucht man es, nach der von Mosander angegebenen und auch von Delafontaine benutzten Methode diese Erde darzustellen, so erhält man einen Körper, aus welchem sich

sehr leicht nach der von uns beschriebenen Methode sowohl Erbinerde als auch Yttererde darstellen läfst und der sich in allen Stücken wie ein Gemenge dieser letzteren Erden verhält. Die einzige Thatsache, welche auf das Vorhandensein noch einer dritten Erde gedeutet werden könnte, ist die gelbe Färbung der Ytteriterden, die weder von der mehr weifsen Yttererde, noch von der rosenrothen Erbinerde herrühren kann. Allein diese Färbung wird um so schwächer, je vollständiger man die kleinen Spuren Cer- und Didymoxyd aus dem Gemenge entfernt, und dürfte daher von diesen letzteren Substanzen herrühren. Hätte sie in der Beimengung einer besonderen Erde ihren Grund, so würde die Menge derselben jedenfalls so gering sein, dafs man auf ihre Abscheidung und Untersuchung wohl dürfte verzichten müssen; denn eine noch bedeutend gelb gefärbte Yttererde erleidet keinen bestimmbaren Gewichtsverlust. wenn man sie in der Glühhitze in einem Strome Wasserstoff erhitzt, wodurch sich die gelbe Färbung in eine weifse verwandelt.

III. *Quantitative Bestimmung der Erbinerde und Yttererde.*

Hat man beide Erden nach dem gewöhnlichen Verfahren als reine oxalsaure Salze abgeschieden, so erhitzt man die letzteren bei Luftzutritt in starker Weifsgluth einige Zeit und bestimmt das gemeinschaftliche Gewicht der rückständigen beiden Erden. Es sei *A*. Der geräumige Platintiegel, welcher die gewogenen Erden erhält, wird zu $^2/_3$ mit Wasser angefüllt und auf jedes Decigramm der Erden ungefähr ein Decigramm in einer kleinen graduirten Pipette abgemessene concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt. Man erhitzt die Flüssigkeit unter Umrühren im Wasserbade, indem man das verdampfte Wasser nöthigenfalls unter Zusatz von noch etwas mehr Schwefelsäure so lange erhitzt, bis sich alles klar gelöst hat, was gewöhnlich erst nach

längerer Zeit der Fall ist. Hat man die Flüssigkeit so viel als möglich im Wasserbade abgedampft, so stellt man den, den Abdampfungsrückstand enthaltenden Tiegel auf ein Platindreieck, das sich in einem gröfseren als Luftbad dienenden Platintiegel befindet. und steigert die Temperatur allmälig, bis die Schwefelsäure ohne ins Kochen zu gerathen abgedampft ist, und der innere Tiegel bei successiv wenig gesteigerter Temperatur nicht mehr an Gewicht abnimmt. Beträgt das Gewicht der so aus den Erden erhaltenen wasserfreien schwefelsauren Salze B, so ist, wenn x das Gewicht der in A enthaltenen Erbinerde bedeutet, nach einer bekannten Gleichung:

$$x = \frac{\alpha}{\alpha - \beta} A - \frac{1}{\alpha - \beta} B, \text{ worin } \frac{Yt + S + 4O}{Yt + O} = \alpha \text{ und } \frac{Er + S + 4O}{Er + O} = \beta$$

gesetzt ist.

Substituirt man die nummerischen Werthe für Er, O, S und Yt in die Gleichung, so erhält man

$$x = 4{,}9806\ A - 2{,}4540\ B.$$

Wir geben als Beispiel einer solchen Bestimmung der Erbinerde die folgende, zum gröfsten Theil von Herrn A. König ausgeführte Analyse des Gadolinits.

1,0723 Grm. (a_2) des Fossils gaben mit Salzsäure behandelt 0,2425 Grm. (b_2) Kieselerde und 0,0076 Grm. (c_2) Chlornatrium, welches unwägbare Spuren von Chlorkalium enthielt. 100 Theile des Fossils enthalten daher 22,61 Kieselerde und 0,38 Natron.

0,3812 Grm. (d_2) in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit verdünnter Schwefelsäure aufgeschlossen, ergaben mit übermangansaurem Kali titrirt einen 0,03722 Grm. (e_2) betragenden Eisenoxydulgehalt, welcher 9,76 pC. entspricht.

1,1449 Grm. (f_2) gaben 0,0220 Grm. (g_2) in einem vorgelegten Chlorcalciumrohr aufgefangenes Wasser, oder in Procenten 1,93.

1,2021 Grm. (h_2) von Kieselsäure, die durch einen Unfall verloren ging, befreit, wurde mit Ammoniak gefällt und die durch Decantation sorgfältig ausgewaschene, schleimige, noch feuchte Fällung in concentrirte Oxalsäure eingetragen und längere Zeit bei 100° C. erwärmt. Der röthlichweifse, die Ytteriterden und Ceriterden enthaltende Niederschlag, den wir mit C bezeichnen wollen, wurde abfiltrirt und die durchgelaufene Lösung, welche nur Eisenoxyd und Beryllerde enthielt, abgedampft, geglüht, der Rückstand in Salzsäure gelöst und Eisenoxyd und Beryllerde auf die gewöhnliche Weise getrennt. Das Gewicht des Eisenoxyds betrug 0,1873 Grm. (i_2), das der Beryllerde 0,0837 Grm. (k_2). Die letztere löste sich mit Zurücklassung einiger unwägbarer Flocken von Thonerde leicht in kohlensaurem Ammoniak.

Das Fossil enthält daher 6,96 pC. Beryllerde und 7,36 pC. Eisenoxyd. Aus der vom ursprünglichen Ammoniakniederschlag getrennten Flüssigkeit wurde nach bekanntem Verfahren noch 0,0100 Grm. (l_2) Aetzkalk und 0,0049 Grm. (m_2) phosphorsaure Magnesia erhalten, welche 0,83 pC. Kalk und 0,15 pC. Magnesia entsprechen.

Aus dem geglühten und in schwefelsaures Salz verwandelten Niederschlage C wurden durch zweifach-schwefelsaures Kali unter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmafsregeln die Ytteriterden von den Ceriterden getrennt. Das erhaltene Cer-, Lanthan- und Didymoxyd wog zusammen 0,1764 Grm. (n_2); das Gemenge von Yttererde und Erbinerde betrug 0,4516 Grm. (o_2).

Zur Bestimmung der Erbinerde und Yttererde wurden die gemischten Erden heftig geglüht und 0,4296 Grm. (p_2) derselben in wasserfreie schwefelsaure Salze verwandelt, welche 0,8583 Grm. (q_2) wogen. Nach diesem Versuch enthält die Substanz 34,64 pC. Yttererde und 2,93 pC. Erbinerde.

Um das Ceroxydul in den erhaltenen Ceriterden zu bestimmen, wurden 0,1602 Grm. (r_2) derselben mit Jodkalium und einer hinlänglichen Menge Salzsäure in ein Kölbchen, dessen Hals zuvor zu einer weiten Spitze ausgezogen und das mit Kohlensäure gefüllt war, eingeschmolzen und so lange im Wasserbade digerirt, bis Alles gelöst war. Die Flüssigkeit, welche auf je zwei Atome Ceroxydul ein Atom Jod ausgeschieden enthielt, wurde jodometrisch bestimmt. Nennt man n die Anzahl der bei der Titrirung zugesetzten Cylinder schwefliger Säure, t die Anzahl der zur Zerstörung von einem Cylinder schwefliger Säure gebrauchten Burettengrade, t_1 die bei der Titrirung des Cers noch zugesetzte Anzahl Burettengrade Jodflüssigkeit, α den Jodgehalt eines Burettengrades, so ergiebt sich das Gewicht des Ceroxyduls c aus der Gleichung

$$c = \frac{2(Ce + O)}{J} \alpha (nt - t_1)$$

Die 0,1602 Grm. (r_2) der Oxyde auf diese Weise titrirt gaben

$$n = 4;\ t = 3{,}35;\ t_1 = 5{,}95;\ \alpha = 0{,}004928.$$

Nimmt man das Atomgewicht des Cers zu 46 an, so ergiebt sich aus der Berechnung ein Ceroxydulgehalt von 0,0344 (s_2) in 1,2021 Fossil oder 2,86 pC.

Die Flüssigkeit, welche zur Titrirung benutzt war, wurde mit schwefliger Säure versetzt und zur Verjagung des Salzsäureüberschusses eingedampft, filtrirt und die Ceritoxyde daraus durch oxalsaures Ammoniak wieder gefällt. Der Niederschlag gab geglüht 0,1355 Grm. (t_2) Ceritoxyde, die nach dem Auflösen in Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Tropfen schwefliger Säure und nach dem Eindampfen und Erhitzen 0,2215 Grm. (u_2) wasserfreie schwefelsaure Ceritoxyde gaben.

Nach einer Trennungsmethode von Lanthan und Didym hat man bisher vergeblich gesucht. Die stöchiometrische

Formel Didym, Lanthan und Cer enthaltender Verbindungen läfst sich indessen auch ohne eine solche Trennung aus anderen Beziehungen ableiten.

Wägt man nämlich die gemeinschaftlich abgeschiedenen Ceriterden zusammen, so braucht man dieselben nur unter Zusatz von etwas schwefliger Säure in wasserfreie schwefelsaure Salze zu verwandeln und diese zu wiegen, um, wenn das Cer zuvor bestimmt ist, alle Daten zur Berechnung der stöchiometrischen Formel der untersuchten Verbindung zu erhalten; denn der zur Berechnung ausreichende gemeinschaftliche Sauerstoffgehalt des Lanthan- und Didymoxyds ergiebt sich aus der gefundenen Zusammensetzung des gemeinschaftlich gewogenen schwefelsauren Lanthan- und Didymoxyds. Um aufserdem auch noch das Verhältnifs des Didyms zum Lanthan im Gadolinit wenigstens annähernd festzustellen, haben wir uns einer spectralanalytischen Titrirmethode bedient, die, wenn auch nicht exacte, doch angenähert richtige Resultate giebt. Diese Methode gründet sich darauf, dafs man die Absorptionsbänder einer gemessenen Lösung von bekanntem Didymgehalt mit den Absorptionsbändern der fraglichen, ebenfalls gemessenen Lösung von unbekanntem Didymgehalt dadurch vergleicht, dafs man eine dieser Lösungen so lange durch eine gemessene Wassermasse verdünnt, bis die Bänder beider gleiche Intensität zeigen. Der Versuch gelingt in folgender Weise am Besten. Man bringt zwei calibrirte Mefsröhren von *ganz gleichen* Dimensionen, die eine, *I*, mit der Lösung des zu untersuchenden didymhaltigen Salzes, vor den freien Spalt des Spectralapparats, die andere, *II*, mit einer Lösung von bekanntem Didymoxydgehalt vor das Spaltprisma, und erzeugt durch dieselben zwei übereinanderliegende Absorptionsspectren. Die Mefsröhre *I* enthalte T_1 Cubikcentimeter, die Mefsröhre *II* dagegen T_2 Cubikcentimeter Flüssigkeit, die

in einem Cubikcentimeter α Grm. Didymoxyd enthält. Es sei ferner die Anzahl der in II zugesetzten Cubikcentimeter Wasser, die nöthig sind, um die Intensität der Absorptionsbänder gleich erscheinen zu lassen, t_1, so ist das Gewicht d des in der zu untersuchenden Lösung I enthaltenen Didymoxyds :

$$d = T_1 \frac{T_2}{T_2 + t} \alpha.$$

Das Eintreten des Reactionspunktes, bei welchem die Absorptionsbänder gleiche Helligkeit zeigen, ist nicht ohne Schwierigkeit zu beobachten. Von allen Absorptionsbändern eignet sich Diα am Besten zur Messung, da das daselbst liegende Band am Breitesten ist und bei einer allmäligen Schwächung der Spectren zuletzt verschwindet. Man stellt die Meſsröhre I so nahe als möglich vor dem freien Spalt auf und projicirt die von derselben erzeugte Brennlinie dergestalt auf den Spalt, daſs derselbe die Mitte der Brennlinie einnimmt; die von der anderen Meſsröhre II entworfene Brennlinie läſst man auf die Mitte des Spaltprismas fallen. Indem man die Lampen etwas verschiebt, bis beide Spectren das Maximum der Helligkeit zeigen, kann man die Einstellung noch feiner bewerkstelligen. Das menschliche Auge ist bekanntlich für Helligkeitsunterschiede bei *einer* bestimmten, und zwar sehr schwachen absoluten Helligkeit am Empfindlichsten. Man wendet daher als Normalflüssigkeit eine sehr verdünnte Didymlösung an; für Meſsröhren von 12 MM. Durchmesser am Besten eine Lösung, die im Cubikcentimeter Wasser etwa 0,01 Grm. Didymoxyd enthält. Vor Allem aber kommt es darauf an, die Helligkeit der Spectren möglichst gleich zu machen und ihre Lichtstärke bis auf den zur Beobachtung geeignetsten Grad abzuschwächen. Dieſs geschieht sehr leicht und genau durch Regulirung der Flam-

menhöhe mittelst der Gashähne und durch Auf- und Zudrehen der kleinen, die Zuglöcher umgebenden Lampenhülse, mit der man den Luftzutritt in das Brennerrohr regulirt. Hat man den Punkt gleicher Helligkeit der Absorptionsbänder Di α so genau als möglich ermittelt, so läfst man den Apparat einige Minuten unberührt und verificirt die Beobachtung noch einmal mit unermüdetem Auge. Um möglichst sicher zu gehen ist es zweckmäfsig, dieselbe Beobachtung mit veränderter Spaltbreite und mit verschiedenen Lichtintensitäten mehrmals zu wiederholen, und endlich zu versuchen, ob sich bei Vertauschung der Mefsröhre I und II ein noch übereinstimmendes Resultat ergiebt. Zu dem folgenden, auf diese Weise ausgeführten Titrirversuch wurde eine Lösung der oben erhaltenen 0,2215 Grm. (h_2) schwefelsaure Ceritoxyde in 17 Cubikcentimetern Wasser benutzt. Die Beobachtungselemente waren :

$T_1 = 17{,}7$; $T_2 = 3{,}8$; $T_2 + t = 8{,}9$; $\alpha = 0{,}01027$ Grm. Didymoxyd.

Daraus ergiebt sich der Didymoxydgehalt

$$d = 0{,}0774.$$

Die zum vorstehenden Versuch benutzten 0,2215 Grm. stammen von 0,1355 Grm. (t_2) Ceritoxyden. Diese 0,1355 Grm. sind wiederum den Ceritoxyden entnommen, welche aus 1,2021 Grm. (h_2) des Fossils abgeschieden wurden und 0,1764 Grm. (n_2) wogen.

In diesen 1,2021 Grm. sind daher 0,1008 Grm. Didymoxyd enthalten, welche 8,38 pC. entsprechen. Das Gewicht der Ceritoxyde 0,1764 Grm. (n_2) verringert sich, wenn das darin enthaltene Ceroxyd als Ceroxydul (s_2) berechnet wird, auf 0,1738 Grm. Nach Abzug des oben (s_2) bestimmten, 0,0344 Grm. betragenden Ceroxyduls und der eben gefundenen 0,1008 Grm. Didymoxyd bleibt für das Lanthanoxyd 0,0386 Grm., welche 3,21 pC. entsprechen.

Der untersuchte Gadolinit besitzt nach diesen Bestimmungen folgende Zusammensetzung :

		O-Gehalt der einzelnen Bestandtheile	O-Gehalt der isomorphen Bestandtheile
Kieselerde	22,61	11,97	11,97
Beryllerde	6,96	4,40	5,82
Eisenoxyd	4,73	1,42	
Eisenoxydul	9,76	2,17	11,96
Yttererde	34,64	7,13	
Erbinerde	2,93	0,36	
Ceroxydul	2,86	0,42	
Didymoxyd	8,38	1,48 *)	
Lanthanoxyd	3,21		
Magnesia	0,15	0,06	
Kalkerde	0,83	0,24	
Natron	0,38	0,10	
Wasser	1,93		
	99,37.		

Die Analyse führt, wenn man den Wassergehalt als unwesentlich betrachtet, auf die stöchiometrische Formel : $\ddot{Si}_3\ddot{B}e\dot{Y}t_6$, oder nach der gewöhnlichen Schreibweise :

$$2\,\dot{Y}t_3\ddot{Si} + \ddot{B}e\ddot{Si}.$$

*) Dieser Sauerstoffgehalt wurde, da die Atomgewichte des Lanthans und Didyms nicht bekannt sind, aus Versuch t_2, u_2 und s_2 nach der Sättigungscapacität der Schwefelsäure berechnet.

Ueber die Einwirkung der Zirkonerde auf die kohlensauren Alkalien;

von *Hiortdahl* *).

Seit den letzten Jahren betrachtet man gewöhnlich die Zirkonerde als ein der Titansäure analoges Bioxyd, namentlich auf Grund der Arbeiten von Deville und Troost über das Chlorzirkonium und von Marignac über die Fluorzirkonium-Doppelsalze. Zur Vervollständigung der Untersuchung dieses Oxydes war noch seine Verwandtschaft zu Basen zu bestimmen und nachzuweisen, dafs es sich wirklich als eine Säure verhalten kann. In dieser Richtung habe ich die Versuche angestellt, deren hauptsächlichste Resultate ich hier mittheilen will.

Die Zirkonerde, mit welcher ich gearbeitet habe, war dargestellt durch Aufschliefsen von Zirkon mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium, nach Marignac's Verfahren; das so erhaltene Gemenge von Fluorzirkonium- und Fluorsilicium-Doppelsalz wird dann mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und zur Trockne eingedampft; man läfst mit Wasser kochen und filtrirt. Bei dem Erkalten scheidet sich schwefelsaure Zirkonerde ab, welche in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist; durch Umkrystallisiren erhält man sie sehr rein und namentlich frei von Eisen. Durch Concentriren der Mutterlauge kann man noch eine weitere Menge reinen schwefelsauren Salzes erhalten; die ganze Menge des Eisens bleibt in der Flüssigkeit. Man glüht dann das schwefelsaure Salz und zersetzt es mittelst Ammoniak.

Die Verwandtschaft der Zirkonerde zu den Basen ist im Allgemeinen ziemlich schwach; ich habe die directe Ver-

*) Compt. rend. LXI, 175.

einigung nur für Einen Fall bestimmen können; gewöhnlich mufs man, um bestimmte Verbindungen zu erhalten, seine Zuflucht zu den indirecten Methoden nehmen, die ich bald beschreiben werde. Nur bei Einwirkung der Zirkonerde auf kohlensaure Alkalien habe ich Verbindungen jener Erde mit Basen auf directem Weg erhalten können. Versuche, bei welchen ich die Zirkonerde oder selbst Zirkonerde-Natron mit flüchtigen Chlormetallen erhitzte, gaben kein Resultat.

Zirkonerde und kohlensaures Natron. — In H. Rose's Handbuch der analytischen Chemie ist angegeben, dafs die Zirkonerde Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien austreibt und dafs das so entstehende Zirkonerde-Natron durch Wasser unter Freiwerden der Zirkonerde zersetzt wird *). Meine Untersuchungen haben nur ergeben, dafs die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure abhängt von der Temperatur und von der Dauer der Reaction, wie dies bereits Scheerer für die Kieselsäure gezeigt hat. Ich habe auch beobachtet, dafs die Producte, welche bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser sich bilden, verschieden sind je nach der Menge der ausgetriebenen Kohlensäure.

Die Zirkonerde treibt mit grofser Leichtigkeit die Menge Kohlensäure aus, welche 1 Aeq. Zirkonerde entspricht; es bildet sich dann das Salz NaO, ZrO_2. Erhitzt man äquivalente

*) Man hat manchmal die Thorerde als ein der Zirkonerde und der Titansäure analoges Oxyd betrachtet und ihr demgemäfs die Formel ThO_2 beigelegt. Ich verdanke Prof. Waage zu Christiania eine kleine Menge Thorerde, welche mich in den Stand setzte festzustellen, dafs dieser Körper sich nicht mit den Basen verbindet, und namentlich, dafs er nicht die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien auszutreiben vermag. 0,3585 Grm. Thorerde wurden zwei Stunden lang mit 1,5330 Grm. kohlensaurem Natron erhitzt; der Gewichtsverlust war 0,047 Grm. oder 3,05 pC.; aber das für sich allein auf dieselbe Temperatur erhitzte kohlensaure Natron erleidet einen 2,94 pC. betragenden Gewichtsverlust.

Mengen Zirkonerde und kohlensaures Natron, so erhält man in der That dieses Salz als eine krystallinische Masse, welche die Feuchtigkeit der Luft sehr langsam anzieht. Bei Behandlung des Salzes mit Wasser sieht man in den ersten Augenblicken keine Zersetzung; aber bald wird das Wasser durch Aufnahme von freiem Natron alkalisch und amorphe Zirkonerde scheidet sich aus.

0,3910 Grm. Zirkonerde wurden mit 0,3130 Grm. kohlensaurem Natron (also nach gleichen Aequivalenten) zum Dunkelrothglühen erhitzt. Nach neun Stunden waren 0,1310 Grm. Kohlensäure ausgeschieden. Bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser blieben 0,3871 Grm. ganz amorphe Zirkonerde, entsprechend 99,03 pC. der angewendeten Zirkonerde.

Man kann auch, durch Erhitzen der Zirkonerde mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron auf eine sehr hohe Temperatur, soviel Kohlensäure austreiben, dafs die Menge derselben 2 Aequivalenten entspricht. Dann bildet sich das Salz 2 NaO, ZrO_2. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so zersetzt sie sich unter Zurücklassung eines deutlich in kleinen hexagonalen Blättchen krystallisirten Salzes.

0,3290 Grm. dieses Salzes ergaben 0,057 Wasser und 0,2659 Zirkonerde, oder 17,04 pC. Wasser und 80,60 pC. Zirkonerde.

Um das Austreiben der Kohlensäure durch die Zirkonerde mehr in's Einzelne zu untersuchen, habe ich einen quantitativen Versuch angestellt, wobei die Zirkonerde mit kohlensaurem Natron auf verschiedene Temperaturen erhitzt und der Gewichtsverlust alle halbe Stunden bestimmt wurde. Bekanntlich erleidet das kohlensaure Natron schon bei dem Erhitzen für sich einen Gewichtsverlust. Es waren somit durch eine besondere Versuchsreihe diese Gewichtsverluste zu bestimmen und als Correctionen für den Versuch mit Zirkonerde zu betrachten *).

---

*) Ich habe mit Gas erhitzt. Um möglichst gleiche Temperaturen zu haben, habe ich ein Manometer zwischen die Röhren einge-

Angewendet wurden

Zirkonerde	0,8860 Grm.
Kohlens. Natron	3,7545 Grm.
Im Ganzen	4,6405 Grm.

Temperatur (Glühhitze	Zeit (Stunden u. Minuten)	Constantes Gewicht	Gewichtsverlust absolut	Gewichtsverlust corrigirt	1 Aeq. ZrO_2 trieb aus Aeq. CO_2
Dunkelroth	23^h 0′	4,2160	0,4245	0,3930	1,20
Hellroth	5 30	4,1390	0,5015	0,4594	1,41
Gelb	5 30	4,0620	0,5765	0,4722	1,45
Weiſs	6 0	3,9155	0,7250	0,6206	1,92

Man ersieht aus dieser Tabelle, daſs der Gewichtsverlust zugleich von der Temperatur und der Dauer des Glühens abhängt. Im Anfang ist die Kohlensäureentwickelung sehr rasch, während sie sich nach einiger Zeit bemerklich verlangsamt. Nach sechs Stunden war z. B. schon 1 Aeq. Kohlensäure ausgetrieben, während zum Austreiben von 1,2 Aeq. bei derselben Temperatur dreiundzwanzig Stunden nöthig waren. Nur durch Anwendung sehr hoher Temperatur und langes Unterhalten derselben lassen sich etwa 2 Aeq. (1,92) Kohlensäure austreiben.

schaltet, welches immer den Druck zu reguliren gestattete. Die Dunkelrothglühhitze wurde mittelst eines Bunsen'schen Brenners erhalten, die Hellrothglühhitze mittelst einer Gaslampe mit 12 Brennern, die Gelbglühhitze mittelst eines Gasgebläses und die Weiſsglühhitze mittelst desselben Apparates bei stärkerer Belastung desselben.

Die Gewichtsverluste, welche das kohlensaure Natron für sich allein erlitt, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

2,1845 Grm. kohlens. Natron wogen bei d. Temperatur	Nach	Grm.	Gewichtsverlust Absolut	Gewichtsverlust In pC.
Dunkelroth	2^h 30′	2,1700	0,0185	0,84
Hellroth	2 0	2,1640	0,0245	1,12
Gelb	2 0	2,1240	0,0645	2,94
Weiſs	0 30	2,1240	0,0645	2,94

Ueber die Darstellung des Methylgases;

von *P. Schützenberger* *).

Brodie erhielt das Acetylhyperoxyd durch die Einwirkung von reinem gefälltem Baryumhyperoxyd auf kalt erhaltene wasserfreie Essigsäure. Wendet man einen Ueberschufs von Baryumhyperoxyd an und erwärmt das Gemische von wasserfreier Säure und Hyperoxyd, so findet, unter gleichzeitiger Bildung von essigsaurem Baryum, eine sehr regelmäfsige Gasentwickelung statt. Die Operation kann in einem einfachen, 100 bis 150 Grm. fassenden Kolben vorgenommen werden, der mit einer Gasentwickelungsröhre versehen ist. Das Gas ist ein Gemische von 2 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. nicht durch Kalilauge absorbirbaren Kohlenwasserstoff; letzterer hat die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Methyls $(CH_3)_2$ oder Aethylwasserstoffs. Die Zersetzung geht also sehr glatt vor sich gemäfs der Gleichung :

$$2\Big[\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\Big] + 2\,BaO = C_2O_4 + C_2H_6 + 2\Big[\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ba\end{matrix}\right\}O\Big].$$

Sie kann zur Darstellung des Methyls angewendet werden, welche dann so leicht ist wie die irgend eines anderen Gases.

---

*) Compt. rend. LXI, 487.

Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist;

von *Peter Griefs*.

Vierte Abhandlung.

Alle die verschiedenen stickstoffsubstituirten Verbindungen, welche ich bis jetzt kennen gelehrt habe *), lassen sich bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihres chemischen Verhaltens in zwei Abtheilungen ordnen. Bezeichnet man die Constitution der Amidoverbindungen allgemein mit $C_xH_{(y-2)}(NH_3)''O_z$, so läfst sich die Verschiedenheit in der Bildung beider Abtheilungen in folgender Weise versinnlichen :

I. $2\,[C_xH_{(y-2)}\,(NH_3)''O_z] + NHO_2 = C_{2x}H_{2(y-2)}\,(NH_3)''(N_2)''O_{2z} + 2\,H_2O.$

II. $C_xH_{(y-2)}\,(NH_3)''O_z + NHO_2 = C_xH_{(y-2)}\,(N_2)''O_z + 2\,H_2O.$

Während also im ersten Falle die Substitution von 3 Atomen Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff sich auf 2 Atome der Amidoverbindung erstreckt, ist sie im zweiten nur auf 1 Atom beschränkt. Es ist hiernach klar, dafs einer jeden Amidoverbindung zwei stickstoffsubstituirte Körper entsprechen müssen. Die Bedingungen, welche einzuhalten sind, um die Reaction beliebig, in dem einen oder anderen Sinne zu leiten, sind mitunter verschieden; doch ist im Allgemeinen als Regel anzunehmen, dafs bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf neutrale Lösungen der Amidoverbindungen Körper der ersten Klasse, und bei Anwendung saurer Lösungen solche erhalten werden, welche der zweiten Gleichung entsprechen. Ich habe bisher vorzugsweise Glieder der ersten

*) Diese Annalen CXIII, 201; CXVII, 1; CXXI, 257.

Gruppe einem genaueren Studium unterzogen. Unter anderen gehören hierher die Diazo-Amidobenzoësäure und das Diazo-Amidobenzol, welch' letzteres, um ein concretes Beispiel anzuführen, nach folgender Gleichung entsteht :

$$\underbrace{2\,C_6H_7N}_{\text{Anilin}} + NHO_2 = \underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amido-benzol.}} + 2\,H_2O$$

Als einen bereits ebenfalls ausführlich beschriebenen Repräsentanten der zweiten Gruppe erwähne ich das Diazodinitrophenol, welches sich in nachstehender Weise bildet :

$$\underbrace{C_6H_2(NO_2)_2(NH_3)''O}_{\text{Pikraminsäure}} + NHO_2 = \underbrace{C_6H_2(NO_2)_2(N_2)''O}_{\text{Diazodinitrophenol.}} + 2\,H_2O$$

Aufserdem gehören zu dieser Abtheilung noch eine Anzahl Verbindungen, von deren Existenz ich bisher nur in vorläufigen Notizen *) Nachricht gegeben habe, wie z. B. Diazobenzol, Diazonaphtol u. s. w. Ich habe nunmehr Gelegenheit gehabt, auch diese genauer zu untersuchen, und ich werde versuchen, die dabei erhaltenen Resultate in dieser und einigen nachfolgenden Abhandlungen mitzutheilen.

Schon hier mag hervorgehoben werden, dafs diese Körper sämmtlich durch ihre Eigenschaft, die mannigfaltigsten Verbindungen einzugehen, ausgezeichnet sind, und dafs sie in dieser Beziehung Eigenthümlichkeiten zeigen, wie sie aufserdem im Gebiete der Chemie nicht angetroffen werden. Im freien Zustande sind dieselben aufserordentlich leicht veränderlich, während ihre Verbindungen verhältnifsmäfsig beständig sind. Es waren defshalb auch die letzteren, welche bei der vorliegenden Untersuchung vorzugsweise berücksichtigt wurden. Sehr bemerkenswerth sind ferner die auffallenden physikalischen Eigenschaften aller dieser Substanzen, und

---

*) Diese Annalen, Supplementbd. I, 100; Proceedings of the Royal Society IX, 594; X, 309.

eben so die reiche Anzahl ihrer Umsetzungsproducte, wefshalb sie, Alles dieses zusammengenommen, als eine der interessantesten Klassen organischer Verbindungen betrachtet werden können.

Was die rationelle Constitution derselben anbelangt, so habe ich fast durchweg theoretische Betrachtungen vermieden. Bezüglich der Form jedoch, in welcher sie die beiden Atome Stickstoff enthalten, glaube ich der Ansicht huldigen zu müssen, dafs dieselben 2 Atomen Wasserstoff äquivalent darin anzunehmen sind, und in Uebereinstimmung hiermit sind auch die Namen der neuen Körper gebildet worden.

In der gegenwärtigen Abhandlung werde ich mich speciell auf die Beschreibung des Diazobenzols und seiner Abkömmlinge beschränken. Von den letzteren ist das Salpetersäure-Diazobenzol als Ausgangspunkt zur Darstellung aller anderen Derivate besonders wichtig, wefshalb dasselbe auch zuerst Erwähnung finden mag.

Salpetersäure-Diazobenzol, $C_6H_4N_2$, NHO_3.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt auf verschiedene Weise; am Einfachsten durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf wässeriges salpetersaures Anilin. Es ist dabei durchaus nicht nöthig, dafs sich dieses vollständig in Auflösung befindet, wefshalb man es, da eine zu grofse Menge Wasser später, bei Abscheidung der neuen Verbindung in Krystallen, hinderlich ist, am Zweckmäfsigsten in Breiform verwendet. Bei Darstellung gröfserer Quantitäten vertheilt man den Brei in mehrere cylindrische Gefäfse und läfst in diese der Reihe nach abwechselnd die salpetrige Säure eintreten. Da sich während der Operation beträchtlich viel Wärme entbindet, und es nicht gerathen ist, die Temperatur über 30° steigen zu lassen, so ist man genöthigt, gut abzukühlen und den Gasstrom nicht allzu rasch zu unterhalten.

Sobald alles salpetersaure Anilin verschwunden (welcher Zeitpunkt dann eingetreten ist, wenn starke Kalilauge in einer Probe der erhaltenen Lösung keine Ausscheidung von Anilin mehr bewirkt), kann die Gaszufuhr unterbrochen werden. Um nun das gebildete Salpetersäure-Diazobenzol in Krystallen zu erhalten, benutzt man seine Eigenschaft, in Aether, selbst wenn diesem eine grofse Menge wässerigen Alkohols beigemischt ist, beinahe vollständig unlöslich zu sein. Versetzt man defshalb die filtrirte wässerige Auflösung mit dem dreifachen Volum starkem Alkohol und dann mit genügend viel Aether, so wird die neue Verbindung fast vollständig in langen weifsen Nadeln abgeschieden. Nach einigem Stehen werden diese von der Mutterlauge getrennt, und auf dem Filter so lange mit Aether gewaschen, bis dieser farblos abläuft. Um übrigens die letzten Spuren färbender Substanz zu entfernen, ist es nöthig, die Krystalle noch einmal in ein wenig kaltem Wasser zu lösen und dann wiederum durch Alkohol und Aether abzuscheiden.

Die weiter unten anzuführenden Analysen zeigen mit Bestimmtheit, dafs der so dargestellten Verbindung die Formel $C_6H_4N_2, NHO_3$ zukommt, wonach sich ihre Bildung durch folgende Gleichung versinnlichen läfst :

$$\underbrace{C_6H_7N, NHO_3}_{\text{Salpetersaures Anilin}} + NHO_2 = \underbrace{C_6H_4N_2, NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzol.}} + 2\,H_2O$$

Eine andere Methode der Darstellung beruht auf dem Verhalten des Diazo-Amidobenzols $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_6H_7N\end{matrix}\right\}$ zu salpetriger Säure. Wird diese Verbindung in kaltem Aether gelöst und unter Abkühlen ein Strom der salpetrigen Säure eingeleitet, so bilden sich nach einiger Zeit Krystalle von Salpetersäure-Diazobenzol. Die Einwirkung mufs so lange andauern, bis keine weitere Abscheidung mehr bemerkbar ist. Man sam-

melt den Körper dann auf einem Filter und reinigt ihn wie vorher angegeben. Folgende Gleichung versinnlicht diesen Bildungsprocefs :

$$\underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amido-benzol}} + NHO_3 + 2\,NHO_3 = \underbrace{2\,C_6H_4N_2,\,NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Diazo-benzol.}} + 2\,H_2O$$

Es ist anzunehmen, dafs die nach dieser Gleichung erforderliche Salpetersäure der salpetrigen Säure ursprünglich beigemengt war (vgl. diese Annalen CXXI, 258). So elegant und einfach auch diese Darstellung *) zu sein scheint, so wird man sich ihrer doch selten bedienen, da sie die vorherige des Diazo-Amidobenzols voraussetzt, eines Körpers, dessen Bereitung in gröfserer Quantität ziemlich mühsam ist.

Das Salpetersäure-Diazobenzol kann auch durch Einwirkung der salpetrigen Säure direct auf Anilin gewonnen werden. Man löst letzteres zu diesem Zwecke in der dreifachen Menge Alkohol und leitet so lange salpetrige Säure ein, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Aether eine reichliche Ausscheidung nadelförmiger Krystalle erkennen läfst. Die gesammte Flüssigkeit wird darauf mit Aether versetzt und die Krystalle werden gleichfalls wie oben beschrieben gereinigt.

Zur Darstellung im Grofsen eignet sich diese Methode ebenfalls nur wenig, und da auch, wie anzunehmen ist, das

---

*) Auf diese Weise habe ich zuerst das Salpetersäure-Diazobenzol erhalten. Sie gab Veranlassung, dafs ich in der über dasselbe und ähnliche Körper gegebenen vorläufigen Notiz (a. a. O.) sein Molecul doppelt so hoch, nämlich : $C_{12}H_8N_4$, $2\,NHO_6$ annahm. Die erste der beschriebenen Darstellungsmethoden, so wie viele andere im Laufe der gegenwärtigen Abhandlung zu erwähnende Thatsachen lassen es jedoch unbedingt richtiger erscheinen, wenn man der einfachen Formel $C_6H_4N_2$, NHO_6 den Vorzug giebt. Ein Gleiches gilt natürlich auch von den anderen Verbindungen, deren Formeln in der erwähnten Notiz in ähnlicher Weise verdoppelt wurden.

Anilin zunächst in Diazo-Amidobenzol übergeführt wird, so ist sie auch im Princip nicht von der vorher beschriebenen verschieden.

So einfach im Allgemeinen auch alle diese Darstellungsmethoden des Salpetersäure-Diazobenzols sein mögen, so ist doch, um eines günstigen Erfolges sicher zu sein, die strengste Einhaltung der angegebenen Regeln zu beobachten. Ereignet es sich z. B., dafs die Temperatur die angegebene Grenze übersteigt, so tritt häufig eine plötzliche Stickgasentwickelung ein, welcher nur schwierig, am Besten durch eine sofortige rasche Abkühlung, Einhalt gethan werden kann, die in der Regel aber mit einem vollständigen Verlust der Substanz endigt. Bedient man sich zur Darstellung des zuerst erwähnten Verfahrens, so bemerkt man mitunter, dafs Aether aus der alkoholisch-wässerigen Lösung nicht sofort Krystalle, sondern eine wässerige Schicht am Boden des Gefäfses absondert, in der die neue Verbindung gelöst bleibt. Mangel an Alkohol ist dann die Ursache dieser Erscheinung. Versetzt man defshalb die wässerige Schicht aufs Neue mit einer genügenden Quantität desselben, so kann man sicher sein, dafs nun Zufügen von Aether unfehlbar Krystallbildung bewirkt.

Das nach irgend einer der beschriebenen Methoden dargestellte Salpetersäure-Diazobenzol krystallisirt in weifsen Nadeln, die oft die Länge von mehreren Zoll erreichen, aufserordentlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und fast unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform sind. Man kann es ohne Gefahr über Schwefelsäure trocknen und in diesem Zustande viele Wochen lang, ohne dafs es eine Veränderung erleidet, aufbewahren. Bei sehr langem Liegen an freier Luft wird es nach und nach vollständig in eine braune, amorphe, in Alkalien lösliche Substanz verwandelt. Schon beim gelinden Erhitzen explodirt es, und zwar bei

weitem heftiger wie selbst Knallquecksilber oder Jodstickstoff. Selbst eine verhältnifsmäfsig geringe Menge (etwa 1 Grm.) verursacht dabei einen Knall wie ein starker Pistolenschufs. Die zerstörende Wirkung dieser Explosion ist ebenfalls ohne Analogie. So wie durch Erhitzen wird die Zersetzung auch durch Stofs und Druck bewirkt. Die kleinsten Stäubchen auf den Fufsboden gestreut detoniren beim Zertreten, zum Theil unter Feuererscheinung und mit gröfster Lebhaftigkeit. Diese Eigenschaften des Salpetersäure-Diazobenzols gebieten natürlich die gröfste Vorsicht *) in der Handhabung desselben, und lassen es kaum möglich erscheinen, seine Zusammensetzung in gewöhnlicher Weise durch die Verbrennungsanalyse zu ermitteln. Ich bin hiervon übrigens um so lieber

---

*) Ich will bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dafs es stets anzurathen ist, die alkoholisch-ätherische Mutterlauge, welche sich bei Darstellung des Salpetersäure-Diazobenzols ergiebt, ehe man sie zum Zwecke der Wiedergewinnung des Aethers der Destillation unterwirft, vorher mit etwas Wasser zu schütteln, um etwa in ihr noch vorhandene Krystalle in Auflösung zu bringen. Ich habe mich von der Wichtigkeit dieser Vorsichtsmafsregel leider erst durch eine sehr unangenehme Erfahrung überzeugen müssen. Aus einer gröfseren Quantität einer solchen Flüssigkeit waren nach dem Abfiltriren des Salpetersäure-Diazobenzols nachträglich noch einige Krystalle am Boden des Gefäfses angeschossen, deren Menge jedoch zu unbedeutend schien, um bei der Destillation im Wasserbade irgend eine Störung veranlassen zu können. Unglücklicherweise jedoch war diese Vermuthung nicht gerechtfertigt, indem alsbald eine so heftige Explosion eintrat, dafs der gesammte Destillationsapparat im wahren Sinne des Wortes in Trümmer zerschlagen wurde. Zu gleicher Zeit fing der Aether Feuer und die Flammen verbreiteten sich gefahrdrohend im Arbeitsraum. Die äufserst heftige Lufterschütterung hatte dabei alle Gasflammen ausgelöscht, und den im Zimmer Arbeitenden, die, beiläufig gesagt, durch einen Zufall grofsen Beschädigungen entgingen, das Athmen für einen Augenblick unmöglich gemacht. — Ich zweifle nicht daran, dafs das Salpetersäure-Diazobenzol, in Folge dieser explosiven Natur, später eine practische Verwerthung finden wird.

abgestanden, als ich Gelegenheit hatte, ähnlich constituirte, aber weniger zum Explodiren geneigte Körper nach den gangbaren Methoden zu analysiren. Aufserdem aber liefert auch die Umsetzung, welche das Salpetersäure-Diazobenzol beim Kochen seiner wässerigen Lösung erleidet, wobei es unter Mitwirkung des Wassers in Phenylsäure, Stickstoff und Salpetersäure zerfällt, sichere Anhaltspunkte, um die Zusammensetzung desselben zu erschliefsen. Ich habe die Menge des Stickstoffs und der Salpetersäure quantitativ bestimmt.

0,605 Grm. *), in Wasser gelöst, gaben beim Kochen in einem durch Kohlensäure luftleer gemachten Kolben, aus welchem die Gase in ein mit Kalilauge gefülltes Mefsrohr entwichen, 80,4 Cubikcentimeter Stickstoff von 0° und 760^{mm} Druck = 0,101 Grm. Bei der Annahme, dafs das Salpetersäure-Diazobenzol nach der Formel $C_6H_4N_2$, NHO_3 zusammengesetzt ist, kann diese Zersetzung durch nachstehende Gleichung ausgedrückt werden :

$$\underbrace{C_6H_4N_2,\ NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzol}} + H_2O = \underbrace{C_6H_6O}_{\text{Phenylsäure.}} + N_2 + NHO_3$$

Hiernach müfsten frei werden		Gefunden
N	16,77	16,70.

0,492 Grm., durch Kochen mit Wasser zersetzt, verbrauchten zur Neutralisation 29,5 Cubikcentimeter Zehentnormalalkalilösung, entsprechend 0,185 Grm. NHO_3.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_4N_2$	190	62,27	—
NHO_3	63	37,73	37,77
	253	100,00.	

*) Wo nicht ausdrücklich das Gegentheil angeführt ist, sind alle die Substanzen, die zu den in dieser Abhandlung angeführten Analysen gedient haben, über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet worden.

Schwefelsäure-Diazobenzol, $C_6H_4N_2, SH_2O_4$.

Schwefelsaures Anilin, in schwefelsäurehaltigem Wasser vertheilt, wird zwar durch fortgesetzte Einwirkung der salpetrigen Säure gelöst und nach der Gleichung :

$$C_6H_7N, SH_2O_4 + NHO_2 = C_6H_4N_2, SH_2O_4 + 2 H_2O$$

in Schwefelsäure-Diazobenzol übergeführt, allein da sich auf diese Weise die Bildung nur langsam vollzieht, so bedient man sich zur Darstellung zweckmäfsiger des Salpetersäure-Diazobenzols, indem man dieses in concentrirter wässeriger Lösung *) mit Schwefelsäure zersetzt, die man, um beim Vermischen Erwärmung zu vermeiden, vorher mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnen mufs. Fügt man zu dieser Mischung die dreifache Menge starken Alkohols und dann genügend viel Aether, so wird das Schwefelsäure-Diazobenzol als concentrirte wässerige Schicht am Boden des Gefäfses abgeschieden, während die freigewordene Salpetersäure, sowie die überschüssig angewandte Schwefelsäure in der überstehenden alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit verbleiben. Letztere wird durch Abgiefsen entfernt und die Auflösung des Schwefelsäure-Diazobenzols, um sie weiter zu concentriren, abermals mit dem dreifachen Volumen Alkohol vermischt und wiederum durch Aether gefällt. Stellt man dieselbe hierauf unter der Luftpumpe in flachen Schalen über Schwefelsäure, so tritt nach einiger Zeit Krystallbildung ein. Man reinigt die Krystalle zunächst durch Waschen mit absolutem Alkohol, wodurch anhängende Phenylsäure und Schwefelsäure, entstanden durch eine theilweise freiwillige Umsetzung der ursprünglichen Verbindung, entfernt werden, öst sie darauf in der geringsten Menge kaltem Wasser, und

---

*) Man kann hierzu die rohe Lösung verwenden, unmittelbar wie sie nach beendigter Einwirkung der salpetrigen Säure auf wässeriges salpetersaures Anilin erhalten wird.

läfst sie durch aufeinander folgenden Zusatz von Alkohol und Aether wieder auskrystallisiren. Die Krystalle müssen dann sofort von der Mutterlauge getrennt und über Schwefelsäure getrocknet werden.

0,4848 Grm. gaben 0,6278 Kohlensäure und 0,1397 Wasser.

0,4185 Grm. gaben durch Kochen der wässerigen Auflösung zersetzt 44,9 Cubikcentimeter Stickstoff von 0° und 760mm Druck = 0,05642 Grm.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	35,65	35,32
H_6	6	2,97	3,20
N_2	28	13,86	13,49
S	32	15,83	—
O_4	64	31,69	—
	202	100,00.	

0,558 Grm. Schwefelsäure-Diazobenzol mit Chlorbaryum gefällt gaben 0,647 schwefelsaures Baryum, entsprechend 48,76 pC. SH_2O_4.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_4N_2$	104	51,49	—
SH_2O_4	98	48,51	48,76
	202	100,00.	

Das Schwefelsäure-Diazobenzol krystallisirt in weifsen Prismen, ist sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer selbst in verdünntem Alkohol und unlöslich in Aether. Die Lösungen zersetzen sich beim Kochen unter Gasentwickelung. An der Luft liegend ziehen die Krystalle Feuchtigkeit an und zerfliefsen, worauf eine allmälige Umsetzung eintritt. Beim Erhitzen für sich verpuffen sie bei ungefähr 100°.

Bromwasserstoff-Diazobenzol, $C_6H_4N_2$, HBr.

Ich habe diese Verbindung durch Einwirkung von Brom auf Diazo-Amidobenzol gewonnen *). Versetzt man eine

*) Vgl. diese Annalen CXXI, 268.

ätherische Lösung des letzteren nach und nach mit einer ätherischen Bromlösung, so bewirkt jeder kleine Zusatz eine Ausscheidung weifser Krystalle von Bromwasserstoff-Diazobenzol; tritt diese Reaction nicht mehr ein, so werden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, so lange mit Aether gewaschen, bis sie vollkommen weifs geworden sind, und darauf sofort im luftleeren Raume getrocknet. Alle diese Operationen vollendet man so rasch als möglich, da die Substanz nur wenig Beständigkeit zeigt und sich namentlich im feuchten Zustande nur kurze Zeit unverändert erhalten läfst. Findet man es nöthig, sie umzukrystallisiren, so löst man in der geringsten Menge kalten Alkohols, filtrirt und versetzt die Lösung so lange mit Aether, bis die Krystallisation wieder möglichst vollständig erfolgt ist.

0,3025 Grm. gaben beim Fällen mit salpetersaurem Silber 0,304 Bromsilber, entsprechend 43,3 pC. HBr.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_4N_2$	104	56,22	—
HBr	81	43,78	43,30
	185	100,00.	

Das Bromwasserstoff-Diazobenzol krystallisirt in weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich bezüglich ihrer Löslichkeit ähnlich wie die vorher beschriebenen Verbindungen verhalten. Beim Erhitzen, durch Druck und Reibung, explodiren sie beinahe mit derselben Heftigkeit, wie das Salpetersäure-Diazobenzol. Selbst im trockenen Zustande läfst sich die Verbindung nur kurze Zeit, ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahren; sie verbreitet dabei fortwährend einen eigenthümlichen Geruch und ist schon nach mehreren Tagen zum gröfsten Theile zersetzt. Die wässerige Lösung ist, wie auch die des Schwefelsäure- und Salpetersäure-Diazobenzols, durch eine stark saure Reaction ausgezeichnet.

Die Bildung des Bromwasserstoff-Diazobenzols erfolgt wie nachstehende Gleichung zeigt :

$$\underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amido-benzol}} + 6\,Br = \underbrace{C_6H_4N_2,\,HBr}_{\text{Bromwasserstoff-Diazobenzol.}} + \underbrace{C_6H_4Br_3N}_{\text{Tribromanilin}} + 2\,HBr.$$

Bei der beschriebenen Darstellung bleibt das Tribromanilin im Aether gelöst und wird beim Verdunsten desselben in Krystallen erhalten. Wahrscheinlich wird man in ähnlicher Weise, durch Einwirkung von Chlor auf Diazo-Amidobenzol, Chlorwasserstoff-Diazobenzol erhalten können. Eine wässerige Lösung des letzteren kann übrigens leicht durch Schütteln der Lösung der Bromwasserstoffsäure-Verbindung mit feuchtem Chlorsilber gewonnen werden.

Bibrom-Bromwasserstoff-Diazobenzol, $C_6H_4N_2, HBr, Br_2$.

Bei Zusatz einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure zu einer wässerigen Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol entsteht in der Regel zunächst eine krystallinische Ausscheidung von Tribromphenylsäure, deren Auftreten durch eine geringe Menge gegenwärtiger Phenylsäure (durch eine freiwillige partielle Umsetzung der ursprünglichen Verbindung mit Wasser gebildet) bedingt ist. Wird die Tribromphenylsäure so rasch als möglich durch Filtration entfernt und das Filtrat dann mit einem grofsen Ueberschufs der Bromlösung vermischt, so erhält man die neue Verbindung als ein braunrothes, schweres Oel, das nach dem Entfernen der wässerigen Flüssigkeit und Waschen mit etwas Aether bald zu Krystallen erstarrt. Diese können über Aetzkalk im Exsiccator getrocknet und sofort zur Analyse verwandt werden.

I. 0,7154 Grm. gaben 0,5504 Kohlensäure und 0,103 Wasser.

II. 0,4805 Grm. mit wässerigem Ammoniak*) zersetzt gaben nach dem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks und Fällen mit Silbernitrat 0,8005 Bromsilber.

*) Die Umsetzung, welche hier stattfindet, und in Folge deren es möglich ist, die Brombestimmung in dieser Weise auszuführen, soll später erörtert werden.

III. 0,405 Grm. in verdünnter wässeriger schwefliger Säure gelöst, (siehe unten) gaben beim Fällen mit Silbernitrat 0,650 Bromsilber.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	20,87	20,98
H_5	5	1,45	1,60
N_2	28	8,12	—
Br_3	240	69,56	69,60 *)
	345	100,00.	

Das Bibrom-Bromwasserstoff-Diazobenzol (Perbromid) krystallisirt in grofsen gelben Blättern, ist unlöslich in Wasser und Aether und ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Wässerige schweflige Säure löst es leicht unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure-Diazobenzol. Im trockenen Zustande besitzt es eine verhältnifsmäfsig grofse Beständigkeit, wogegen es sich bei Gegenwart von Wasser oder auch Alkohol und Aether schon innerhalb kurzer Zeit zersetzt. Aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich, dasselbe ohne beträchtlichen Verlust umzukrystallisiren; erscheint dieses jedoch wünschenswerth, so mufs man es in kaltem Alkohol lösen und diesen rasch, am Besten in flachen Gefäfsen unter der Luftpumpe, wieder verdampfen lassen. Man erhält dabei in der Regel sehr schöne Krystalle, denen jedoch geringe Mengen eines öligen Umsetzungsproductes anhaften, das durch Waschen mit etwas Aether entfernt werden mufs. Fortgesetztes Behandeln mit Aether entzieht der Verbindung 2 Atome Brom und verwandelt sie in Bromwasserstoff-Diazobenzol. Beim Erhitzen für sich verpuffen die Krystalle, jedoch ohne besondere Heftigkeit. Bezüglich ihrer Constitution möchte diese Verbindung mit den Hyperjodiden des Tetraäthylammoniums und ähnlichen Verbindungen zu vergleichen sein.

*) Mittel von II. und III.

Chlorwasserstoff-Diazobenzol-Platinchlorid,
$C_6H_4N_2$, HCl, $PtCl_2$.

Beim Zusammenbringen einer nicht zu verdünnten wässerigen Lösung des Salpetersäure- oder Schwefelsäure-Diazobenzols mit einer Lösung von salzsäurehaltigem Platinchlorid wird dieses Doppelsalz in schönen gelben Prismen ausgeschieden, die sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol und Aether sind. Sie sind ziemlich beständig; bei sehr langem Aufbewahren jedoch tritt braune Färbung und schliefslich vollständige Umsetzung ein. Beim Erhitzen verpuffen sie, wefshalb sich ihr Platingehalt nicht durch einfaches Glühen bestimmen läfst.

0,760 Grm. mit kohlensaurem Natron geglüht gaben 0,241 Platin.

	Berechnet $C_6H_4N_2$, HCl, $PtCl_2$	Gefunden
Pt	31,82	31,71.

Salzsäure-Diazobenzol-Goldchlorid, $C_6H_4N_2$, HCl, $AuCl_3$.

Man erhält es durch Zusatz von Goldchlorid zu einer verdünnten wässerigen Lösung des Salpetersäure-Diazobenzols, zunächst als öligen, aber bald krystallinisch werdenden, hellgelben Niederschlag. Es ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in prächtig goldglänzenden Blättchen, jedoch unvollständig, wieder abscheidet. In jedem Falle nämlich tritt beim Umkrystallisiren, namentlich wenn man den Alkohol zum Sieden erhitzt, ein Verlust ein, der sich durch die dabei stattfindende Gasentwickelung zunächst bemerklich macht. Längeres Kochen mit Alkohol zersetzt die Verbindung vollständig.

0,6965 Grm. gaben durch Zersetzen in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Rösten des Schwefelgoldes 0,309 Gold.

	Berechnet $C_6H_4N_2$, HCl, $AuCl_3$	Gefunden
Au	44,37	44,36.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs, wenn Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w. für gewisse Wasserstoffatome in eine organische Verbindung eintreten, Substitutionsproducte erzeugt werden, die sich von der Muttersubstanz, je nachdem diese eine Säure oder Base ist, entweder durch verstärkte saure Eigenschaften oder durch einen abgeschwächten basischen Character unterscheiden, und dafs das umgekehrte Verhältnifs eintritt, wenn dieselben Wasserstoffatome durch Kalium, NH_2 u. s. w. ersetzt werden. Eine eigenthümliche Doppelnatur zeigt in dieser Beziehung der Stickstoff. Während dieser nämlich bei seinem Eintritt für 3 Atome Wasserstoff in eine Amidoverbindung die basischen Eigenschaften derselben entweder gar nicht oder doch nur äufserst schwach afficirt, übt er zu gleicher Zeit eine entschieden acidirende Wirkung aus. Wie sich aus dem Vorhergehenden zur Genüge ergeben hat, verhält sich das Diazobenzol ganz wie eine organische Base, die in derselben Weise wie das Anilin, die Muttersubstanz, fähig ist, mit Säuren salzartige Verbindungen einzugehen; daneben besitzt es aber auch die Eigenschaft, sich mit Metallhydraten zu vereinigen, und so, wenigstens im gewissen Sinne, die Rolle einer Säure zu spielen *).

*) Auch das Diazo-Amidobenzol und die analogen Körper können sich mit Metallen verbinden. Ich habe früher (a. a. O.) angeführt, dafs sie alle die Fähigkeit besitzen, in alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Silber unlösliche Niederschläge zu bilden. Ohne die letzteren genauer untersucht zu haben, zog ich sowohl aus ihrer Bildungsweise, als auch aus einigen Silberbestimmungen den Schlufs, dafs sie als Additionen der Diazo-Amidoverbindungen zu salpetersaurem Silber zu betrachten seien. Diese Ansicht hat sich als irrig erwiesen. Die erwähnten Niederschläge enthalten keine Salpetersäure, und haben sich einfach als Silbersubstitutionsproducte der Diazo-Amidokörper herausgestellt. Der Verbindung, welche durch Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Diazo-Amidobenzol entsteht, kommt hiernach die Formel $C_{12}H_{10}AgN_3$ zu, wie ich mich neuerdings durch die Analyse eines mit grofser Sorgfalt gereinigten, in rothgelben Nadeln krystalli-

Bezüglich der allgemeinen Eigenschaften dieser Metallderivate des Diazobenzols sei hervorgehoben, dafs sie in der Regel dieselbe Unbeständigkeit zeigen wie die Verbindungen mit Säuren, doch sind sie weniger empfindlich gegen Wärme. Die alkoholischen oder wässerigen Lösungen einiger derselben können sogar längere Zeit im Kochen erhalten werden, ohne dafs eine vollständige Zersetzung eintritt. Auch explodiren sie, wenn man sie im trockenen Zustande erhitzt, erst bei viel höherer Temperatur und in keinem Falle mit derselben Heftigkeit. Die in Wasser löslichen, wie z. B. die Kaliumverbindung, sind zum Theil gut krystallisirt; die Verbindungen mit den schweren Metallen werden als amorphe Niederschläge erhalten.

Diazobenzol-Kaliumhydrat, $C_6H_4N_2$, KHO.

Bringt man in *viel überschüssige, äufserst concentrirte* Kalilauge nach und nach eine in der Kälte gesättigte, wässerige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol *), so erhält man eine gelbgefärbte, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, die nach genügender Concentration auf dem Wasserbade zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese besteht aus einem Gemenge drei verschiedener Körper : Diazobenzol-Kaliumhydrat, Salpeter und einer geringen Menge einer rothbraunen amorphen Substanz, das Resultat einer tiefer eingreifenden Zersetzung, welcher stets ein Theil der ur-

---

sirenden Präparats überzeugt habe. Ich gedenke bei einer anderen Gelegenheit noch einmal auf diese Silberverbindungen zurückzukommen.

*) Dafs man hier, sowie beinahe in allen anderen Fällen, wo die Anwendung des Salpetersäure-Diazobenzols vorgeschlagen wurde, auch die Schwefelsäure- oder Bromwasserstoffsäure-Verbindung anwenden kann, ist von selbst verständlich, obwohl man sich derselben, wegen der gröfseren Umständlichkeit in ihrer Darstellung, nur selten bedienen wird.

sprünglichen Verbindung unterliegt. Zur Trennung dieser Körper ist es zunächst nöthig, die überschüssige Kalilauge zu entfernen, welches man am Besten dadurch bewerkstelligt, dafs man die Krystallmasse in ein leinenes Filter schlägt und zwischen porösen Steinen tüchtig prefst. Behandelt man nun die geprefste Masse mit absolutem Alkohol, so bleibt der Salpeter ungelöst, während das Diazobenzol-Kaliumhydrat, sowie auch die braunrothe Substanz mit Leichtigkeit aufgenommen werden. Der filtrirte alkoholische Auszug wird dann im Wasserbade verdampft, der krystallinisch erstarrende Rückstand abermals zwischen porösen Steinen geprefs tund dann sogleich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure gestellt. Sobald er vollständig trocken ist wird er pulverisirt und durch öfteres Waschen mit Aether von dem braunrothen Zersetzungsproduct befreit. Um übrigens jede Spur dieses letzteren, sowie auch etwa noch beigemengte geringe Mengen von Salpeter zu entfernen, ist es nöthig, das rückständige Diazobenzol-Kaliumhydrat noch einmal in sehr wenig absolutem Alkohol zu lösen und durch Zusatz von Aether wieder auszufällen. Man erhält es so in vollkommen weifsen Blättchen, die so rasch als möglich von der Mutterlauge getrennt und in einem kohlensäurefreien Raum getrocknet werden müssen.

0,4498 Grm. gaben 0,7165 Kohlensäure und 0,1344 Wasser.

0,735 Grm. gaben 0,3992 schwefelsaures Kalium.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	44,97	43,35 *)
H_5	5	3,13	3,32
Ka	39,1	24,42	24,58
N_2	28	17,48	—
O	16	10,00	—
	160,1	100,00.	

*) Dieser Verlust an Kohlenstoff wurde höchst wahrscheinlich durch eine geringe Beimengung von kohlensaurem Kalium bedingt.

Das Diazobenzol-Kaliumhydrat krystallisirt in weifsen, zarten, perlmutterglänzenden Blättchen, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und unlöslich in Aether. Es zeigt eine stark alkalische Reaction und zieht im feuchten Zustande begierig Kohlensäure an. Seine frisch bereitete wässerige Lösung ist nur wenig gefärbt; beim Aufbewahren aber wird sie bald gelb und später scheidet sich ein braunrother Körper aus. Kochen der Lösung beschleunigt diese Zersetzung. Beim Erhitzen desselben im trockenen Zustande tritt erst über 130° schwache Verpuffung ein.

Diazobenzol-Silberhydrat, $C_6H_4N_2$, AgHO.

Man erhält diese Verbindung als graulich-weifsen Niederschlag, wenn man die frisch bereitete Lösung der Kaliumverbindung mit Silberlösung vermischt. Nach dem Entfernen der Mutterlauge wird derselbe tüchtig mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,583 Grm. gaben 0,6772 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

0,9645 Grm. gaben 0,5955 Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	31,44	31,68
H_5	5	2,19	2,40
Ag	108	47,16	46,46
N_2	28	12,23	—
O	16	6,98	—
	229	100,00.	

Diazobenzol-Silberhydrat ist unlöslich in allen neutralen Flüssigkeiten; Salpetersäure löst es leicht. Es zeichnet sich durch eine grofse Beständigkeit aus; selbst nach Monate langem Aufbewahren war nicht die geringste Veränderung desselben zu bemerken. In höherer Temperatur verpufft es mit bemerkenswerther Heftigkeit.

Diazobenzol-Quecksilberhydrat, $C_6H_4N_2$, HgHO.

Es wird durch Zusatz von Quecksilberchlorid zur wässerigen Lösung der Kaliumverbindung erhalten. Weifser, amorpher, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag. Ist ebenfalls sehr beständig.

1,218 Grm. gaben 0,6435 Schwefelquecksilber.

Berechnet $C_6H_4N_2$, HgHO		Gefunden
Ag	45,25	45,54.

Da die so eben beschriebenen Körper einen hinreichend sicheren Schlufs auf die Zusammensetzung anderer Metallderivate des Diazobenzols erlauben, so habe ich es unterlassen, noch mehrere derselben der Analyse zu unterwerfen. Bezüglich ihrer Darstellung und anderer Eigenschaften aber wird es genügen, wenn ich mich nur auf einige sehr allgemeine Angaben beschränke.

Diazobenzol-Baryumhydrat. — Nur wenn die Lösung der Kaliumverbindung ziemlich concentrirt ist, bewirkt Chlorbaryum eine Fällung. Dieselbe ist weifs, krystallinisch und in viel Wasser auflöslich. Ganz ähnlich ist die *Calciumverbindung.*

Die *Zink- und Bleiverbindung* sind unlöslich, weifs, amorph.

Alle diese Körper färben sich in Folge einer allmäligen Zersetzung rasch röthlich.

Magnesiumsalze bewirken selbst in einer äufserst concentrirten Lösung der Kaliumverbindung keine Fällung. Durch Eisensalze entsteht ein gelber, durch Kupfersalze ein anfangs schwarzer, aber bald gelbgrün werdender Niederschlag.

Diazobenzol, $C_6H_4N_2$.

Diese merkwürdige Verbindung wird erhalten, wenn man die wässerige Lösung des Diazobenzol-Kaliumhydrats *) mit einer äquivalenten Menge Essigsäure versetzt. Sie scheidet sich dabei als ein aromatisch riechendes, dickes gelbes Oel aus, welches durch seine grofse Unbeständigkeit ausgezeichnet ist und in der That nur eine ephemere Existenz hat. Schon nach einigen Augenblicken beginnt es Stickgas zu entwickeln und wird in Folge dessen in eine zähe, braunrothe Substanz umgewandelt. Bei gröfseren Mengen kann sich die Heftigkeit dieser Selbstzersetzung bis zur Explosion steigern. Uebergiefst man es mit Aether, so wird es unter der lebhaftesten Gasentwickelung augenblicklich mit rother Farbe gelöst. Mit Salpetersäure, Kaliumhydrat, Goldchlorid u. s. w. bildet es die früher beschriebenen Doppelverbindungen.

Verbindungen des Diazobenzols mit organischen Basen.

Wie bekannt entsteht das Diazo-Amidobenzol durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf alkoholisches Anilin nach folgender Gleichung :

$$2\,C_6H_7N + NHO_4 = C_{12}H_{11}N_3 + 2\,H_2O.$$

Von der Ansicht ausgehend, dafs dieser Körper als eine Doppelverbindung von Diazobenzol und Anilin $\left\{\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_6H_7N\end{matrix}\right\}$ zu

*) Man sollte vermuthen, dafs das Diazobenzol auch aus der Lösung des Salpetersäure-Diazobenzols durch Zusatz einer äquivalenten Quantität verdünnter Kalilauge abgeschieden werden könnte. Dieses ist jedoch nicht der Fall. Die Lösung nimmt dabei anfangs nur eine gelbe Farbe an, worauf sie sich zersetzt, unter Bildung des S. 54 erwähnten rothbraunen Körpers.

betrachten sei, habe ich versucht, denselben auch durch Einwirkung dieser Base auf mehrere der oben beschriebenen Diazobenzolverbindungen zu erhalten. Es ist mir dieses in der That gelungen. Vermischt man eine wässerige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol (ein Molecul) mit Anilin (zwei Moleculen), so bildet sich alsdann eine zähe gelbe Masse, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren *) aus Alkohol vollkommen reines Diazo-Amidobenzol darstellt. Folgende Gleichung versinnlicht diese Bildungsweise :

$$\underbrace{C_6H_4N_2,\ NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzol}} + \underbrace{2\,C_6H_7N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amidobenzol}} + \underbrace{C_6H_7N,\ NHO_3}_{\text{Salpetersaures Anilin.}}$$

Erinnert man sich der Gleichung, die S. 43 für die Bildung des Salpetersäure-Diazobenzols aus Diazo-Amidobenzol gegeben wurde :

$$C_{12}H_{11}N_3 + NHO_3 + 2\,NHO_3 = 2\,C_6H_4N_2,\ NHO_3 + 2\,H_2O,$$

so sieht man, dafs sich beide Körper in einfacher Weise gegenseitig in einander überführen lassen.

Genau wie das Anilin verhalten sich noch viele andere Basen zu Salpetersäure-Diazobenzol, und es ist somit die Existenz einer grofsen Anzahl dem Diazo-Amidobenzol entsprechender Doppelverbindungen in Aussicht gestellt. Natürlich kann es nicht in meiner Absicht liegen, mich hier auf eine genauere Beschreibung aller dieser Körper einzulassen; die nachstehenden Angaben mögen defshalb vorläufig genügend sein, um anzudeuten, wie sehr dieselben im Allgemeinen mit ihrem Prototyp, dem Diazo-Amidobenzol, übereinstimmen.

---

*) Im Falle man einen grofsen Ueberschufs von Anilin angewandt haben sollte, entfernt man diesen vor dem Umkrystallisiren mit Essigsäure.

Diazobenzol-Amidobrombenzol, $C_{12}H_{10}BrN_3 = \left\{\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_6H_4Br(H_2N) \end{matrix}\right\}$, entsteht durch Einwirkung von Bromanilin auf Salpetersäure-Diazobenzol. Es krystallisirt in schönen gelben Blättchen oder Nadeln, ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether. Seine Platinverbindung, $C_{12}H_{10}BrN_3$, HCl, $PtCl_2$, ist ein fahlgelber, aus haarförmigen Krystallen bestehender Niederschlag. Salpetersaures Silber erzeugt in der alkoholischen Lösung eine gelbe Fällung wie beim Diazo-Amidobenzol.

Diazobenzol-Amidotoluol, $C_{18}H_{13}N_3 = \left\{\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_7H_7(H_2N) \end{matrix}\right\}$, wird durch Einwirkung von Toluidin auf Salpetersäure-Diazobenzol erhalten und krystallisirt in schmalen, gelben, glänzenden Blättchen.

Während bei Bildung der so eben erwähnten Doppelverbindungen zwei Molecule der Base mit einem Molecul Salpetersäure-Diazobenzol in Wechselwirkung treten und so zu gleicher Zeit neben der Diazo-Amidoverbindung auch das Nitrat der angewandten Base erhalten wird, vereinigen sich Naphtalidin (Amidonaphtol) und Salpetersäure-Diazobenzol geradezu mit einander zu gleichen Moleculen. Die so entstehende Verbindung ist demnach der Formel $C_{16}H_{14}N_4O_8$ entsprechend zusammengesetzt, und ist, wie sogleich gezeigt werden soll, als

Salpetersäure-Diazobenzol-Amidonaphtol, $\left\{\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_{10}H_7(H_2N) \end{matrix}\right\} NHO_8$,

zu betrachten. Man erhält dasselbe im unreinen Zustande als violetten, krystallinischen Niederschlag beim Vermischen einer wässerigen Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol mit einer alkoholischen Lösung von Naphtalidin. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet es prachtvoll grasgrüne, im durchfallenden Licht rubinroth erscheinende Prismen, die fast unlöslich sind in Wasser und

Aether, von kochendem Alkohol aber in beträchtlicher Menge aufgenommen werden. Ich halte diese Verbindung für eine der schönsten, welche die organische Chemie aufzuweisen hat.

0,2303 Grm. gaben 0,5235 Kohlensäure und 0,0975 Wasser.

Diese Zahlen stimmen genau mit der vorher gegebenen Formel überein :

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	61,94	61,99
H_{14}	14	4,52	4,70
N_4	56	18,06	—
O_3	48	25,48	—
	310	100,00.	

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt einfach nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_6H_4N_2,\ NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzol}} + \underbrace{C_{10}H_9N}_{\text{Naphtalidin}} = \underbrace{C_{16}H_{14}N_4O_3}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzol-Amidonaphtol.}}$$

Suspendirt man dieselbe in Wasser, so wird auf Zusatz von Kalilauge oder Ammoniakflüssigkeit

Diazobenzol-Amidonaphtol, $C_{16}H_{13}N_3 = \left\{\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_{10}H_9N\end{matrix}\right\}$, abgeschieden, das in rubinrothen, glänzenden Säulen oder Prismen krystallisirt, die von Alkohol und Aether sehr leicht mit gelber Farbe gelöst werden. Durch Säuren werden diese Lösungen lebhaft violettblau gefärbt; Platinchlorid erzeugt in denselben einen indigblauen krystallinischen Niederschlag, salpetersaures Silber eine gelbe, aus kleinen Nadeln bestehende Fällung.

Es sei hier noch erwähnt, dafs sich die Diazo-Amidoverbindungen auch erhalten lassen, wenn man die wässerigen Lösungen der Salze der Amidokörper mit einer Lösung von Diazobenzol-Kaliumhydrat vermischt. Die Reaction, welche

hier stattfindet, läfst sich beispielsweise durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$\underbrace{C_6H_4N_2, KHO}_{\text{Diazobenzol-Kaliumhydrat}} + \underbrace{C_6H_7N, HCl}_{\text{Salzsaures Anilin}} = \underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amido-benzol.}} + KCl + H_2O$$

Verbindungen des Diazobenzols mit Amidosäuren.

Auch die Amidosäuren können mit Diazobenzol in Verbindung treten. Es war nicht unwahrscheinlich, dafs die dabei entstehenden Körper sich ähnlich wie Schwefelsäure- oder Salpetersäure-Diazobenzol verhalten würden, die gleich den Salzen gewöhnlicher organischer Basen der doppelten Umsetzung fähig sind. Dieses ist jedoch nicht der Fall; sie zeigen vielmehr in demselben Sinne, wie das Diazo-Amidobenzol, den Charakter einfacher Substanzen, die mit Platinchlorid homogene Doppelverbindungen bilden, und sich aufserdem auch, ganz wie einfache organische Säuren, mit Basen zu salzartigen Verbindungen vereinigen.

Diazobenzol-Amidobenzoësäure, $C_{13}H_{11}N_3O_2 = \left\{\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_7H_5(H_2N)O_2 \end{matrix}\right\}$. — Die Darstellung dieser Verbindung geschieht ebenfalls durch einfaches Vermischen der wässerigen Lösungen von Salpetersäure-Diazobenzol und Amidobenzoësäure, wobei sie als ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag erhalten wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether ist derselbe rein.

0,3333 Grm gaben 0,785 Kohlensäure und 0,1458 Wasser.

0,49 Grm. gaben 68,8 CC. Stickstoff von 0° und 760 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden
C_{13}	156	64,73	64,23
H_{11}	11	4,56	4,86
N_3	42	17,43	17,65
O_2	32	13,28	—
	241	100,00.	

Folgende Gleichung versinnlicht die Bildungsweise dieses neuen Körpers :

$C_6H_4N_2, NHO_3$	+	$2\,C_7H_7NO_2$	=	$C_{13}H_{11}N_3O_2$	+	$C_7H_7NO_2, NHO_3$
Salpetersäure-Diazobenzol		Amidobenzoësäure		Diazobenzol-Amidobenzoësäure		Salpetersäure-Amidobenzoësäure.

In der vorher angegebenen Weise gereinigt erhält man die Diazobenzol-Amidobenzoësäure in kleinen gelben undeutlichen Blättchen oder krystallinischen Körnern, sehr leicht löslich in Aether und schwer löslich in Alkohol. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen die Krystalle und zersetzen sich darauf unter heftiger Gasentwickelung, wobei ein brauner, amorpher, in Ammoniak löslicher Körper als Rückstand bleibt. Kalte verdünnte Mineralsäuren verändern dieselbe nur langsam, beim Erwärmen jedoch tritt sofortige Umsetzung ein. Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit lösen sie mit gelber Farbe. Die Lösungen geben mit allen Salzen der schweren Metalle unlösliche Niederschläge. Chlorbaryum erzeugt in der nicht zu sehr verdünnten ammoniakalischen Auflösung hellgelbe, kleine, rundliche Krystalle.

Salzsäure-Diazobenzol-Amidobenzoësäure-Platinchlorid, $C_{13}H_{11}N_3O_2$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$. — Gelblich-weifse, rundliche Blättchen, die niederfallen, wenn man die ätherische Lösung der Doppelsäure mit alkoholischem Platinchlorid versetzt.

0,7455 Grm. gaben beim Glühen mit kohlensaurem Natrium 0,234 Platin.

	Berechnet $C_{13}H_{11}N_3O_2$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$	Gefunden
Pt	30,80	31,39

Was die den einfachen Salzen entsprechenden Metallderivate der Diazobenzol-Amidobenzoësäure anbelangt, so will ich mich hier nicht auf eine genauere Beschreibung derselben einlassen, da es in meiner Absicht liegt, in einer besonderen Abhandlung noch einmal auf diese Körper zurückzukommen. Ich gedenke dann auch noch mehrere analoge Säuren, wie z. B.

Diazobenzol-Amidotoluylsäure $\left\{\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_8H_7(H_2N)O_2 \end{matrix}\right\}$, Diazobenzol-Amidoanissäure $\left\{\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_8H_7(H_2N)O_3 \end{matrix}\right\}$, genau zu beschreiben, von denen ich übrigens schon jetzt bemerken will, dafs sie mit der Diazobenzol-Amidobenzoësäure eine aufserordentliche Aehnlichkeit zeigen.

Sowie die Amidosäuren, so vereinigen sich auch deren Aether mit Diazobenzol zu eigenthümlichen Verbindungen, welche natürlich als die Aether obiger Doppelsäuren zu betrachten sind. Ich will hier nur eine derselben etwas genauer erwähnen.

Diazobenzol-Amidobenzoësäureäther, $\left\{\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_7H_4(C_2H_5)(H_2N)O_2 \end{matrix}\right\}$ $= C_{15}H_{15}N_3O_2$. — Bildet hellgelbe Blättchen oder nadelförmige Krystalle, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Platinchlorid entsteht in der alkoholischen Lösung ein weifsgelber Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend, und nach der Formel $C_{15}H_{15}N_3O_2$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$ zusammengesetzt. Auch Silbernitrat erzeugt in der alkoholischen Lösung eine gelbe Fällung. In Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit ist der Aether unlöslich; beim Erwärmen mit Mineralsäuren wird er zersetzt.

Aus allen diesen Angaben ergiebt sich eine grofse Uebereinstimmung desselben mit Diazo-Amidobenzol.

Imidoverbindungen des Diazobenzols.

Mit diesem Namen bezeichne ich eine eigenthümliche Klasse von Diazobenzolverbindungen, die durch die Einwirkung von Ammoniak, Aethylamin und ähnlichen organischen Basen auf das Perbromid des Diazobenzols ($C_6H_4N_2$, HBr, Br_2) entstehen. Während alle die bisher beschriebenen Körper nur im festen Zustande existiren, und keiner von ihnen ohne

Zersetzung flüchtig ist, sind diese neuen Verbindungen Flüssigkeiten, die destillirbar sind und sich bezüglich ihres betäubenden Geruchs gewissen Pflanzenbasen, wie Coniin und Nicotin, nicht unähnlich verhalten. Aufserdem jedoch haben sie mit diesen Körpern nichts gemein, indem sie ganz indifferenter Natur sind und folglich weder mit Säuren, noch mit Basen sich vereinigen können.

Diazobenzolimid, $C_6H_5N_3 = \left.\begin{matrix}(C_6H_4N_2)'' \\ H\end{matrix}\right\} N$. — Wird Dibrom-Bromwasserstoff-Diazobenzol in wässeriges Ammoniak getragen, so tritt unter bedeutender Wärmeentwickelung eine sofortige Umsetzung ein. Die Producte der Reaction sind: Bromammonium, das in Lösung geht, und Diazobenzolimid, welches sich als schweres, durch fremde Beimengungen stark braun gefärbtes Oel absondert. Unterwirft man es einigemale der Destillation mit Wasser, so erhält man es vollkommen rein, von schwach gelblicher Farbe, während die braune Substanz als nicht flüchtig in der Retorte verbleibt. Um das so gereinigte Oel zur Analyse vorzubereiten, wird es vermittelst eines Scheidetrichters vom Wasser getrennt, mit Stücken von Chlorcalcium getrocknet und dann noch einmal bei Wasserbadhitze im luftleeren Raume destillirt.

0,1148 Grm. *) gaben 0,253 Kohlensäure und 0,0505 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	60,50	60,10
H_5	5	4,20	4,88
N_3	42	35,30	—
	119	100,00.	

*) Bei Anwendung gröfserer Mengen zur Verbrennung tritt unfehlbar Explosion ein. — Die Stickstoffbestimmung des Diazobenzilimids würde nur nach der Methode von Bunsen ausgeführt werden können. Ich habe übrigens darauf verzichtet, da mir der gefundene Stickstoffgehalt später zu beschreibender analoger Körper an der Richtigkeit der aufgestellten Formel keinen Zweifel liefs.

Die Bildung des Diazobenzolimids findet nach folgender Gleichung statt :

$$\underbrace{C_6H_4N_2, HBr_3}_{\text{Hyperbromid}} + 4\,NH_3 = \underbrace{C_6H_5N_3}_{\text{Diazobenzol-imid}} + 3\,NH_4Br\,^{*)}.$$

Das Diazobenzolimid ist ausgezeichnet durch seinen betäubenden, aromatisch-ammoniakalischen Geruch. Mit den Wasserdämpfen sowohl als auch im luftleeren Raume ist es, wie sich schon bei seiner Reindarstellung ergab, vollkommen flüchtig; versucht man es bei gewöhnlichem Luftdruck für sich zu destilliren, so zersetzt es sich mit Explosion. Es löst sich in Alkohol und Aether, jedoch nicht mit besonderer Leichtigkeit; in Wasser ist es nur spurenweise löslich. Selbst in einer Kältemischung von Salpeter und Salmiak konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. Concentrirte Salzsäure und Kalilauge sind ohne Einwirkung. Starke Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es unter Zersetzung.

Aethyldiazobenzolimid, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4N_2)'' \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N$. — Wird genau wie das Diazobenzolimid durch Einwirkung von Aethylamin auf das Hyperbromid erhalten. Es ist ebenfalls ein gelbliches Oel, das auch in jeder anderen Beziehung der vorerwähnten Verbindung ähnlich ist.

Zersetzungsproducte der Diazobenzolverbindungen.

Die Umsetzungen, welche das Molecul des Diazobenzols unter dem Einflusse von Reagentien erleidet, sind äufserst mannigfaltig, und kaum möchte es in dieser Beziehung von einem anderen Körper der organischen Chemie übertroffen werden. Zum Theil repräsentiren die dabei entstehenden

---

*) Diese Umsetzung des Hyperbromids begründet die auf S. 50 beschriebene Methode der Brombestimmung desselben.

Producte neue eigenthümliche Verbindungsformen, und fast eben so häufig gehören sie der Benzol- und Phenylsäuregruppe an. Im letzteren Fall ist deren Bildung stets durch die grofse Geneigtheit bedingt, mit welcher die beiden Stickstoffatome des Diazobenzols zu entweichen suchen, um ihren Platz anderen Atomgruppen von demselben Substitutionswerth (H_2) zu überlassen.

Verhalten einiger Diazobenzolverbindungen beim Kochen ihrer wässerigen Lösung. — Die Umsetzung des Salpetersäure-Diazobenzols durch kochendes Wasser ist schon früher erwähnt worden. Ganz entsprechend zersetzen sich die Schwefelsäure- und Bromwasserstoffsäure-Verbindung, wie sich aus folgenden Gleichungen ergibt :

$$\underbrace{C_6H_4N_2,\ SH_2O_4}_{\text{Schwefelsäure-Diazobenzol}} + H_2O = \underbrace{C_6H_6O}_{\text{Phenylsäure}} + SH_2O_4 + N_2$$

$$C_6H_4N_2,\ HBr + H_2O = C_6H_6O + HBr + N_2.$$

Ein ganz verschiedenes Verhalten beim Kochen mit Wasser zeigen die Metallverbindungen des Diazobenzols, wie sich aus einem späteren Kapitel genauer ergeben wird. Bindet man jedoch das Metall vorher an Mineralsäure, so erfolgt die Zersetzung im Sinne der vorher angegebenen Gleichungen.

Einwirkung des Alkohols auf Salpetersäure- und Schwefelsäure-Diazobenzol. — Trägt man Salpetersäure-Diazobenzol vorsichtig, nach und nach, in Alkohol, den man, um die Auflösung zu beschleunigen, vorher auf ungefähr 40° erwärmt hat, und destillirt darauf im Wasserbade, so hinterbleibt, nachdem aller Alkohol übergegangen, eine gelbe krystallinische Säure, die nichts anderes als Dinitrophenylsäure ist, wie ich mich durch Ueberführung derselben in die so sehr charakteristische Amidonitrophenylsäure überzeugt habe. Unterbricht man die Destillation früher, so enthält die

rückständige Flüssigkeit Nitrophenylsäure (die Hofmann'sche Modification), oder eine Mischung von Nitrophenylsäure *) und Phenylsäure, nebst freier Salpetersäure. Die erwähnten Körper sind übrigens nicht die einzigen Producte, die bei dieser Reaction auftreten. Wird nämlich das alkoholische Destillat mit viel Wasser vermischt, so wird noch eine andere Verbindung erhalten, die sich als leichtes Oel abscheidet, das sich bald auf der Oberfläche der alkoholisch-wässerigen Flüssigkeit ansammelt, namentlich wenn man das specifische Gewicht derselben durch Zusatz von Kochsalzlösung erhöht. Trennt man das Oel vermittelst eines Scheidetrichters, so zeigt es nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und nachheriger Rectification alle Eigenschaften des gewöhnlichen Benzols. Ich habe dasselbe durch eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure in Dinitrobenzol übergeführt und dieses in jeder Beziehung mit dem aus Steinkohlenbenzol dargestellten Dinitrobenzol übereinstimmend gefunden. In beiden Fällen lag der Schmelzpunkt bei 89°.

Aus diesen Angaben geht hervor, dafs bei Einwirkung des Alkohols auf Salpetersäure-Diazobenzol gleichzeitig zwei Zersetzungen eintreten :

$$\text{I.}\quad C_6H_4N_2, NHO_3 + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol}} + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aldehyd}} + N_2 + NHO_3.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4N_2, NHO_3 + H_2O = \underbrace{C_6H_6O}_{\text{Phenylsäure}} + N_2 + NHO_3.$$

*) Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge, welche bei Darstellung des Salpetersäure-Diazobenzols erhalten wird, kann vortheilhaft zur Darstellung der Nitrophenylsäure benutzt werden. Zu diesem Zweck wird dieselbe im Wasserbade destillirt, und sobald ungefähr drei Viertel davon übergegangen sind, der Rückstand mit einer grofsen Menge Wasser vermischt. Die sich dabei als Oel abscheidende Nitrophenylsäure wird entweder durch Rectification, oder durch Ueberführung in das Natronsalz von beigemengter Phenylsäure getrennt.

Es ist klar, dafs die auftretende Nitrophenylsäure und Dinitrophenylsäure als secundäre Zersetzungsproducte, entstanden durch Einwirkung der frei gewordenen Salpetersäure auf gebildete Phenylsäure, zu betrachten sind.

Schwefelsäure-Diazobenzol verhält sich beim Erwärmen mit Alkohol in ähnlicher Weise; jedoch wird dabei fast nur Benzol gebildet, und neben Schwefelsäure bleiben nur Spuren einer organischen Säure, nach dem Abdestilliren des Alkohols, im Rückstande. Die Zersetzung vollendet sich defshalb beinahe ausschliefslich nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_6H_4N_2, SH_2O_4}_{\text{Schwefelsäure-Diazobenzol}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol}} + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aldehyd.}} + SH_2O_4 + N_2.$$

Verhalten des Salpetersäure-Diazobenzols zu Salpetersäure. — Salpetersäure, selbst die stärkste, ist in der Kälte ohne Einwirkung auf Salpetersäure-Diazobenzol. Bei einem Versuche wurde dasselbe in rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht gelöst, nach einstündigem Stehen bei Vermeidung von Erwärmung mit Wasser verdünnt und dann Goldchloridlösung zugefügt. Der sogleich entstehende Niederschlag erwies sich identisch mit der früher beschriebenen Golddoppelverbindung.

0,8295 Grm. gaben beim Fällen mit Schwefelwasserstoff und Rösten des Schwefelgoldes 0,3685 Gold.

Berechnet $C_6H_4N_2$, HCl, $AuCl_3$	Gefunden
Au 44,37	44,20.

Wird die Lösung des Salpetersäure-Diazobenzols in rauchender Salpetersäure gekocht, so entsteht Trinitrophenylsäure; bei Anwendung einer schwächeren Salpetersäure entstehen, je nach deren Concentration, Nitro- oder Dinitrophenylsäure.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Schwefelsäure-Diazobenzol. — Schwefelsäure-Diazobenzol, in einer geringen Menge englischer Schwefelsäure gelöst, wird beim Erwärmen

auf dem Wasserbade alsbald unter heftiger Stickgasentwickelung zersetzt. Nach beendigter Reaction hinterbleibt eine braun gefärbte Flüssigkeit, die aus einem Gemische der überschüssig angewandten Schwefelsäure und einer neuen organischen Sulfosäure besteht. Die Trennung dieser beiden Säuren läfst sich leicht vermittelst ihrer Baryumsalze bewerkstelligen. Man verdünnt zu diesem Zweck das Gemische mit beiläufig der zehnfachen Menge Wasser, fügt so lange kohlensaures Baryum zu, bis die saure Reaction verschwunden ist, entfernt das schwefelsaure Baryum durch Filtration und verdampft das Filtrat bis zum Erscheinen einer Krystallhaut. Läfst man darauf erkalten, so erhält man eine reichliche Krystallisation der Baryumverbindung der neuen Sulfosäure. Werden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt und letztere noch einmal durch Eindampfen concentrirt, so erhält man bei abermaligem Erkaltenlassen eine weitere Menge dieses Salzes. Durch Umkrystallisiren und Wasser läfst sich dasselbe leicht vollkommen rein erhalten. Es bildet weifse, wohlausgebildete Prismen, die bei langsamer Krystallisation oft eine beträchtliche Gröfse erreichen. Sie sind leichtlöslich in heifsem, schwerlöslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren neutral. Zu den folgenden Analysen wurde die Substanz bei 160° getrocknet.

I. 0,4587 Grm. gaben 0,3067 Kohlensäure und 0,0649 Wasser.

II. 0,321 Grm. gaben nach Carius mit Salpetersäure *) zersetzt und mit Chlorbaryum gefällt 0,379 schwefelsaures Baryum = 16,21 pC. Schwefel.

---

*) Es ist übrigens nicht nöthig, das Erhitzen mit Salpetersäure in verschlossenen Röhren vorzunehmen, da starke Salpetersäure schon bei gewöhnlichem Luftdruck allen Schwefel in Schwefelsäure überführt. Der organische Bestandtheil des Salzes verwandelt sich dabei in eine krystallisirte Nitrosäure, die viel Aehnlichkeit mit Pikrinsäure hat.

III. 0,4505 Grm. gaben mit Schwefelsäure gefällt 0,2495 schwefelsaures Baryum = 33,59 pC. Baryum.

IV. 0,466 Grm. gaben 0,268 schwefelsaures Baryum = 33,82 pC. Baryum.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_6H_6Ba_2S_2O_8$.

Berechnet			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	17,70	18,23	—	—	—
H_6	6	1,47	1,55	—	—	—
Ba_2	137	33,66	—	—	33,59	33,82
S_2	64	15,72	—	16,21	—	—
O_8	128	31,45	—	—	—	—
	407	100,00				

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält noch $3^1/_2$ Molecüle Krystallwasser, das schon bei 130° vollständig entweicht; beim Erhitzen bis auf 190° findet kein weiterer Gewichtsverlust statt.

I. 0,5435 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 130° 0,0755 Wasser.

II. 0,568 Grm. verloren bei 150° 0,079 Wasser.

III. 0,5398 Grm. verloren bei 190° 0,073 Wasser.

Berechnet $C_6H_6Ba_2S_2O_8 + 3\frac{1}{2} H_2O$	Gefunden		
	I.	II.	III.
$3\frac{1}{2} H_2O$ = 13,44	13,89	13,90	13,52.

Aus der Zusammensetzung dieses Baryumsalzes leitet sich für die entsprechende freie Säure die Formel $C_6H_8S_2O_8$ ab. Ich will für dieselbe den Namen Disulfophenylensäure vorschlagen, da sie als eine Vereinigung des hypothetischen Kohlenwasserstoffs Phenylen (C_6H_4) mit zwei Moleculen Schwefelsäure betrachtet werden kann (C_6H_4, $2 SH_2O_4$). Ihre Bildung geschieht in folgender Weise:

$$\underbrace{C_6H_4N_2,\ SH_2O_4}_{\text{Schwefelsäure-Diazobenzol}} + SH_2O_4 = \underbrace{C_6H_4,\ S_2H_4O_8}_{\text{Disulfophenylensäure.}} + N_2$$

Die Darstellung der freien Säure läfst sich mit Leichtigkeit bewerkstelligen. Man löst das Baryumsalz in Wasser, fällt das Baryum genau mit Schwefelsäure, concentrirt die filtrirte Lösung auf dem Wasserbad bis zur Syrupconsistenz und stellt sie dann über Schwefelsäure. Nach einigen Tagen krystallisirt die Säure in warzigen Gebilden mit strahlig-krystallinischem Gefüge. Sie ist aufserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol und an feuchter Luft zerfliefslich.

Aufser der vorher beschriebenen existirt noch eine andere Baryumverbindung der Disulfophenylensäure, die durch Austausch eines dritten Atomes Wasserstoff gegen Baryum entsteht und also nach der Formel C_6H_4, $S_2HBa_3O_8$ zusammengesetzt ist. Man erhält sie, wenn man das Salz mit zwei Atomen Baryum, oder auch die freie Disulfophenylensäure einige Zeit mit Barytwasser erwärmt, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernt und die filtrirte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eindampft. Das neue Salz krystallisirt beim Erkalten in zarten, glänzenden, rechtwinkelig-vierseitigen Tafeln oder Säulen. Von dem zuerst beschriebenen Baryumsalz unterscheidet es sich aufserdem noch durch seine gröfsere Löslichkeit in Wasser *) und durch die stark alkalische Reaction dieser Lösung, die, wie schon aus seiner Darstellung hervorgeht, durch Kohlensäure nicht verschwindet. Frisch dargestellt sind die Krystalle klar und durchsichtig, beim Aufbewahren verlieren sie Krystallwasser und zerfallen zu einem weifsen Pulver.

Zu den folgenden Analysen wurde die Substanz bei 160° getrocknet :

---

*) Bei Darstellung des Salzes C_8H_4, $S_2H_2Ba_2O_8$ wird immer auch eine geringe Quantität des zweiten Salzes gebildet, das nach dem Auskrystallisiren des ersteren in den letzten Mutterlaugen zurückbleibt, aber nur schwierig durch Krystallisation rein gewonnen werden kann.

0,4518 Grm. gaben 0,261 Kohlensäure und 0,0896 Wasser.

0,3025 Grm. gaben beim Fällen mit Schwefelsäure 0,2225 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	15,18	15,75
H_5	5	1,05	0,97
S_2	64	13,48	—
Ba_3	205,5	43,31	43,24
O_8	128	26,98	—
	474,5	100,00	

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs noch zwei weitere Baryumsalze der Disulfophenylensäure, nämlich C_6H_4, $S_2BaH_3O_8$ und C_6H_4, $S_2Ba_4O_8$, darstellbar sind. Auch mit anderen Metallen verbindet sich die Säure in mehreren Verhältnissen. Bleisalze scheinen sogar fünf zu existiren, deren Zusammensetzung aus folgenden Formeln ersichtlich ist: C_6H_4, $S_2H_3PbO_8$; C_6H_4, $S_2H_2Pb_2O_8$; C_6H_4, $S_2HPb_3O_8$; C_6H_4, $S_2Pb_4O_8$; C_6H_4, $S_2Pb_4O_8 + Pb_2O$. Mehrere derselben sind bereits analysirt worden; genauere Angaben über alle diese Salze mufs ich mir für eine spätere Gelegenheit aufsparen. Nur das Silbersalz der Disulfophenylensäure mag hier noch etwas ausführlicher erwähnt werden, da es eine eigenthümliche Eigenschaft dieser Säure besonders hervortreten läfst.

Disulfophenylensaures Silber. — Man erhält es durch Neutralisiren der freien in Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem Silber und Eindampfen der filtrirten Lösung zunächst im Wasserbade und schliefslich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. Es krystallisirt entweder in Warzen oder in elliptischen Blättchen, ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und unlöslich in Aether. Es enthält kein Krystallwasser, da es weder beim Trocknen über Schwefelsäure, noch beim Erhitzen auf 160° an Gewicht verliert.

I. 0,5535 Grm. bei 160° getrocknet gaben 0,3112 Kohlensäure und 0,0443 Wasser.

II. 0,9155 Grm. gaben 0,5133 Kohlensäure und 0,0726 Wasser.

III. 0,502 Grm. gaben 0,3082 Chlorsilber.

IV. 0,4975 Grm. gaben 0,302 Chlorsilber.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel C_6H_4, $S_2Ag_2O_7$.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	15,39	15,33	15,29	—	—
H_4	4	0,85	0,89	0,88	—	—
S_2	64	13,68	—	—	—	—
Ag_2	216	46,15	—	—	46,20	45,69
O_7	112	23,93	—	—	—	—
	468	100,00				

Der Zusammensetzung dieser Silberverbindung gemäfs kennzeichnet sich die Disulfophenylensäure als eine zweibasische Säure : C_6H_4, $S_2H_2O_7$, während sie in Uebereinstimmung mit den oben erwähnten Baryum- und Bleisalzen den Charakter einer vierbasischen Säure : C_6H_4, $S_2H_4O_8$, besitzt. Es zeigt dieselbe demnach die seltene Eigenschaft, in verschiedenen Basicitätszuständen auftreten zu können, ähnlich wie unter den anorganischen Körpern die Phosphorsäure und unter den organischen die Terebinsäure, wie neulich Ekman gezeigt hat *).

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzolverbindungen. — Trägt man eine Lösung von Schwefelsäure-Diazobenzol in wässeriges Schwefelkalium, so wird es unter lebhafter Stickgasentwickelung in ein gelbliches Oel verwandelt. Dasselbe ist ohne Zersetzung flüchtig, schwerer als Wasser und höchst übelriechend. Ich habe dessen Natur vorläufig nicht weiter verfolgt, nur so viel jedoch habe ich

*) Limpricht's Lehrbuch der organischen Chemie, S. 1016.

ermittelt, dafs es nicht das von Vogt beschriebene*) Benzylmercaptan (C_6H_6S) ist, für welches ich dasselbe ursprünglich anzusehen geneigt war. Der mercaptanähnliche Geruch dieses Oeles und die Annahme, dafs eine Umsetzung des Diazobenzols nach der Gleichung

$$C_6H_4N_2 + H_2S = C_6H_6S + N_2$$

stattfinden möge, liefsen diese Vermuthung nicht ungerechtfertigt erscheinen. Das Verhalten des Oeles gegen basischessigsaures Blei und salpetersaures Silber, die selbst bei Gegenwart von Ammoniak keine Niederschläge erzeugen, beweist jedoch hinreichend, dafs es von Benzylmercaptan durchaus verschieden ist.

Dasselbe Oel wird erhalten, wenn man das in Wasser vertheilte Goldsalz des Diazobenzols in einer Retorte mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt und dann erhitzt, wobei es mit den Wasserdämpfen übergeht. Die nach dem Abdestilliren desselben neben Schwefelgold in der Retorte verbleibende Flüssigkeit enthält freie Salzsäure, etwas Chlorammonium und eine geringe Menge des salzsauren Salzes einer organischen Base, die augenscheinlich nichts anderes ist als Anilin. Das Auftreten dieser Körper beweist, dafs ein kleiner Theil des Diazobenzols im Sinne folgender Gleichung zersetzt wird:

$$\underbrace{C_6H_4N_2}_{\text{Diazobenzol}} + 3\,H_2S = \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} + 3\,S$$

Genau dieselben Producte, wie vorher, bilden sich, wenn man das Goldsalz in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Leitet man dagegen dieses Gas über die trockene Substanz, so tritt alsbald eine Explosion ein. Nur wenn man eine *sehr geringe Menge* zum Versuche anwendet und diese in einer dünnen Lage in eine Röhre aus-

*) Diese Annalen CXIX, 142.

breitet, läfst sich die Zersetzung ruhig bewirken. Sie ist beendet, wenn mit dem austretenden Schwefelwasserstoff keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Untersucht man jetzt die in den Röhren verbleibende schwarze Masse, so ergiebt sich, dafs dieselbe aus Schwefelgold und Diazobenzol besteht. Allerdings bin ich nicht im Stande gewesen, das letztere zu isoliren; jedoch giebt der explosive Charakter der schwefelgoldhaltigen Masse, sowie ihr Verhalten gegen Aether, welcher sofort eine lebhafte Gasentwickelung bewirkt, von seiner Anwesenheit die unzweideutigsten Beweise. Hiernach sind also Salzsäure, Schwefelgold und Diazobenzol die einzigen Producte, welche durch trockenen Schwefelwasserstoff aus dem Goldsalze gebildet werden.— Diazobenzol-Silberhydrat in Wasser suspendirt, wird durch Schwefelwasserstoff in ganz entsprechender Weise wie die Goldverbindung zersetzt. Beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über die trockene Silberverbindung dagegen tritt in jedem Falle, selbst bei Anwendung der allerkleinsten Menge, sofort eine heftige Explosion ein.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Schwefelsäure-Diazobenzol. — Jodwasserstoffsäure mit einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure-Diazobenzol vermischt, bewirkt ein lebhaftes Aufbrausen, wie wenn man Soda mit Salzsäure zersetzt, und Bildung eines schweren, stark braun gefärbten Oeles *). Wascht man dasselbe mit Kalilauge, so wird es fast farblos. Zur weiteren Reinigung wird es zunächst über Chlorcalcium getrocknet und dann einigemal destillirt. Es ist jodhaltig.

0,5765 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,6575 Jodsilber = 61,63 pC. Jod.

---

*) Zersetzt man Salpetersäure-Diazobenzol mit HJ, so wird viel Jod frei; aufserdem jedoch ist die Reaction ganz dieselbe.

Diese Jodprocente entsprechen der Formel des Monojodbenzols :

Berechnet C_6H_5J	Gefunden
J 62,25	61,68

Seine Bildung erfolgt nachstehender einfacher Gleichung entsprechend :

$$\underbrace{C_6H_4N_2}_{\text{Diazobenzol}} + HJ = \underbrace{C_6H_5J}_{\text{Jodbenzol}} + N_2.$$

Das Jodbenzol siedet gegen 190°, also bei derselben Temperatur wie das von Scrugham *) durch Einwirkung von Jodphosphor auf Phenylsäure erhaltene Phenyljodür, mit welchem es jedenfalls identisch ist. Gewöhnliche starke Salpetersäure verwandelt es schon in der Kälte in eine in langen gelblichweifsen Nadeln krystallisirende Nitroverbindung, wahrscheinlich Nitrojodbenzol : $C_6H_4(NO_2)J$.

Zersetzung des Diazobenzolimids durch Wasserstoff. — Diazobenzolimid wird durch Wasserstoff, der in einer alkoholischen Lösung desselben aus Zink und Schwefelsäure entwickelt wird, rasch zersetzt. Die Umwandlung ist vollständig, wenn Zusatz von Wasser zu einer Probe der alkoholischen Lösung keine Trübung mehr bewirkt, ein Anzeichen, dafs alles Diazobenzolimid verschwunden ist. Wird jetzt das ungelöste Zink entfernt und der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft, so veranlafst ein Zusatz von Kalilauge zum Rückstande eine starke Ammoniakentwickelung und zu gleicher Zeit scheidet sich eine ölige Base ab, die, durch Destillation gereinigt, alle Eigenschaften des gewöhnlichen Anilins zeigt. Diese Umsetzung des Diazobenzolimids findet demnach in folgender Weise statt :

$$\underbrace{C_6H_5N_3}_{\text{Diazobenzolimid}} + 8H = \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}} + 2NH_3.$$

*) Proceedings of the Royal Society VII, 18.

Einwirkung verdünnter Kalilauge auf Salpetersäure-Diazobenzol. — Beim Vermischen verdünnter wässeriger Lösungen dieser Körper entsteht anfänglich kein Niederschlag; nach einigen Minuten jedoch tritt in der gelben Flüssigkeit Gasentwickelung ein, und in Folge dessen beginnt die Ausscheidung eines braunrothen amorphen Körpers. In der Kälte vollendet sich diese Reaction übrigens nur langsam, und oft sind dazu mehrere Wochen erforderlich. Erhitzt man dagegen zum Kochen, so verläuft sie rasch *) und die rothbraune Substanz scheidet sich dann als eine halbflüssige Masse ab, die beim Erkalten zu einem spröden Harze erstarrt. Die farblose Mutterlauge enthält salpetersaures Kalium in Auflösung. Das rothbraune Zersetzungsproduct ist selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich, sehr leicht dagegen in Aether und Benzol. Läfst man die ätherische Lösung freiwillig an der Luft verdampfen, so hinterbleibt es stets von harzartiger Beschaffenheit. Beim Pulverisiren zeigt es sich sehr electrisch. Kochende Salzsäure verwandelt es in eine gelbe, krystallisirende Verbindung. Alkalien sind ohne Einwirkung auf dasselbe.

Wegen der Unmöglichkeit, diesen Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, habe ich denselben tüchtig mit Wasser gewaschen, dann mit etwas Alkohol ausgekocht, darauf in Aether gelöst und den nach dem Verdampfen des letzteren bleibenden Rückstand der Analyse unterworfen. Die zu den

*) Am Raschesten, wenn man nur nicht mehr Kalilauge anwendet als nöthig ist, um alle Salpetersäure zu sättigen. Dafs dabei kein Diazobenzol abgeschieden wird, ist schon früher (s. S. 58 Anm.) erwähnt worden. Bei einem grofsen Ueberschufs von Kali ist die Möglichkeit der Bildung von Diazobenzol-Kaliumhydrat gegeben, dessen Lösung sich indessen unter Bildung derselben braunrothen Substanz, jedoch bei weitem langsamer, zersetzt.

folgenden Analysen verwandten Mengen rühren alle von verschiedener Darstellung her.

I. 0,2958 Grm. gaben 0,888 Kohlensäure und 0,1447 Wasser.
II. 0,220 Grm. gaben 0,6667 Kohlensäure und 0,1082 Wasser.
III. 0,3926 Grm. gaben 29,8 CC. Stickstoff von 0° und 760mm Druck.
IV. 0,5054 Grm. gaben 32,0 CC. „ „ „ „ „ „
V. 0,5645 Grm. gaben 36,2 CC. „ „ „ „ „ „

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{24}H_{18}N_2O$.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{24}	288	82,29	81,95	82,68	—	—	—
H_{18}	18	5,14	5,44	5,45	—	—	—
N_2	28	8,00	—	—	9,53	7,66	8,05
O	16	4,57	—	—	—	—	—
	350	100,00					

Die Bildung dieses Körpers kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underbrace{4\,C_6H_4N_2}_{\text{Diazobenzol}} + H_2O = \underbrace{C_{24}H_{18}N_2O}_{\text{Braunrothe Substanz.}} + 6\,N^{*)}$$

Wenn man anstatt wässerige *alkoholische* Kalilauge mit der wässerigen Lösung des Salpetersäure-Diazobenzols vermischt, so tritt eine viel complicirtere Reaction ein. Es werden dann neben der braunrothen Substanz noch zwei flüchtige Verbindungen gebildet, nämlich Benzol und der kürzlich von Fittig beschriebene Kohlenwasserstoff Phenyl. Erhitzt man die Mischung in einem Destillationsapparat, so geht das Benzol mit dem Alkohol zuerst über und kann von diesem durch Zusatz von Wasser getrennt werden. Das viel schwerer flüchtige Phenyl, welches später mit den Wasserdämpfen destillirt, erstarrt schon im Kühlrohr zu einer weifsen krystallinischen Masse. Durch wiederholtes Umkry-

*) Der Einfachheit wegen habe ich hier, sowie bei mehreren anderen Zersetzungsgleichungen des Salpetersäure-Diazobenzols, die Salpetersäure als unwesentlich aufser Acht gelassen.

stallisiren aus Alkohol erhält man es leicht rein, in weifsen, dem Naphtalin ähnlichen Blättchen, die bei 70° schmelzen. Da ich der Güte des Herrn Dr. Fittig eine kleine Probe des von ihm aus Brombenzol erhaltenen Phenyls verdanke, so war ich in der Lage, dasselbe direct mit der von mir dargestellten Verbindung vergleichen zu können. Beide Körper erwiesen sich dabei vollkommen identisch. Das dritte Product der in Rede stehenden Zersetzung, die braune amorphe Substanz, sowie der gebildete Salpeter, bildeten bei der Destillation den Rückstand.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dafs Kali in Gegenwart von Alkohol gleichzeitig drei verschiedene Umsetzungen des Diazobenzols veranlafst, die in nachstehenden Gleichungen einen Ausdruck finden.

$$\text{I. } \underbrace{C_6H_4N_2}_{\text{Diazobenzol}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol}} + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aldehyd}}{}^{*)} + N_2$$

$$\text{II. } 2\,C_6H_4N_2 + C_2H_6O = \underbrace{C_{12}H_{10}}_{\text{Phenyl}} + C_2H_4O + N_4$$

$$\text{III. } 4\,C_6H_4N_2 + H_2O = \underbrace{C_{24}H_{18}N_2O}_{\text{Braunrothe Substanz.}} + N_6$$

Einwirkung von Ammoniak auf Salpetersäure-Diazobenzol. — Die Erscheinungen, welche sich zeigen, wenn man verdünntes wässeriges Ammoniak mit der wässerigen Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol zusammenbringt, sind ähnlich wie bei Anwendung verdünnter Kalilauge. Behandelt man übrigens die nach beendigter Reaction gebildete braunrothe Masse mit Alkohol, so überzeugt man sich, dafs dieselbe aus zwei Körpern besteht. Der in Alkohol sehr schwerlösliche ist identisch mit der im vorigen Paragraphen erwähnten braunrothen Substanz, wie sich aus nachstehender Analyse ergiebt.

---

*) Das Aldehyd giebt sich mit Sicherheit schon durch den Geruch zu erkennen.

0,245 Grm. gaben 0,744 Kohlensäure und 0,1277 Wasser.

Berechnet $C_{24}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	82,29	82,75
H	5,14	5,60

Die mit dieserSubstanz gemengte, in Alkohol viel leichter lösliche Verbindung bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren gelbe Blättchen, die beim Erhitzen verpuffen und deren alkoholische Lösung mit Platinchlorid und salpetersaurem Silber Niederschläge bildet. Dieses Verhalten kennzeichnete dieselbe so vollständig als Diazo-Amidobenzol, dafs es Zeitverlust gewesen wäre, hätte ich dieses auch noch durch die Analyse bestätigen wollen.

Es ist klar, dafs die Bildung des ersten Products nach derselben Gleichung erfolgt, die oben bei Beschreibung der Einwirkung von Kalilauge auf Salpetersäure-Diazobenzol gegeben wurde. Das Auftreten des Diazo-Amidobenzols dagegen beweist, dafs ein Theil der ursprünglichen Verbindung durch Ammoniak in folgender Weise zersetzt wird :

$$2\,C_6H_4N_2 + NH_3 = \underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amido-benzol.}} + N_2$$

In zwei Atomen Diazobenzol hat also geradezu eine Vertretung von N_2 durch NH_3 stattgefunden.

Weniger einfach ist die Umsetzung, wenn Ammoniak und Salpetersäure-Diazobenzol in *sehr concentrirter Lösung* auf einander einwirken. Giefst man eine in der Kälte gesättigte wässerige Lösung des letzteren tropfenweise und unter Abkühlung in Ammoniakflüssigkeit von 0,880 spec. Gew., so scheidet sich eine hellgelbe Substanz ab, die sich aber, unter Gasentwickelung, alsbald in eine braunrothe bröckliche Masse umwandelt. Dieselbe besteht zum gröfsten Theile aus den beiden vorher erwähnten Zersetzungsproducten : Diazo-Amidobenzol und dem Körper $C_{24}H_{18}N_2O$. — Eine dritte

Verbindung von höchst eigenthümlichen Eigenschaften findet sich in der intensiv gelbgefärbten ammoniakalischen Flüssigkeit in Auflösung. Man erhält sie in schönen gelben Prismen, wenn man, sobald alles Salpetersäure-Diazobenzol in der vorher angegebenen Weise eingetragen ist, von der rothbraunen Masse abfiltrirt und das Ammoniak freiwillig an der Luft verdampfen läfst. Durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser werden die Krystalle vollständig rein erhalten.

Besonders ausgezeichnet ist diese neue Verbindung durch die Leichtigkeit und Heftigkeit, mit welcher sie im trockenen Zustande, sowohl beim Erhitzen, als auch durch Stofs und Reibung, explodirt. Sie übertrifft in dieser Beziehung selbst das Salpetersäure-Diazobenzol. Alkohol und Aether lösen sie schon in der Kälte unter Gasentwickelung. In Wasser und kalter verdünnter Säure ist sie unlöslich, beim Kochen mit Säure tritt Zersetzung ein. Von verdünnter Kalilauge wird sie unverändert aufgenommen, ohne jedoch mit dem Kalium eine bestimmte Verbindung einzugehen. Selbst durch längeres Kochen erleiden diese Lösungen keine Zersetzung: Säuren scheiden die ursprüngliche Verbindung als citronengelben krystallinischen Niederschlag wieder ab.

Es wurde vorher angeführt, dafs die braunrothe bröckliche Masse nur zum gröfsten Theile aus Diazo-Amidobenzol und der Substanz $C_{24}H_{18}N_2O$ besteht. Immer nämlich enthält dieselbe auch eine geringe Quantität der explosiven Verbindung beigemischt, die, wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, durch Ausziehen mit erwärmter verdünnter Kalilauge und durch Fällen mit Säuren ebenfalls gewonnen werden kann.

Es ist von selbst verständlich, dafs bei dieser Verbindung noch weniger wie bei dem Salpetersäure-Diazobenzol an eine Verbrennungsanalyse gedacht werden konnte. Ich

habe aus diesem Grunde ihre Zusammensetzung ebenfalls nur aus den Umsetzungsproducten ableiten können. Besonders wichtig zeigte sich hier das Verhalten derselben gegen kochende Mineralsäuren, welche sie geradezu in Phenylsäure, Anilin und Stickstoff spalten. Es scheint mir diese Thatsache, mit Berücksichtigung der nachfolgenden Stickstoffbestimmung, den Schlufs zu rechtfertigen, dafs der Verbindung die Formel $C_{12}H_{13}N_5O$ zukommt und dafs demgemäfs diese Spaltung in folgender Weise stattfindet :

$$\underbrace{C_{12}H_{13}N_5O}_{\text{Neue Verbindung}} = \underbrace{C_6H_6O}_{\text{Phenylsäure}} + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin.}} + N_4$$

Zu der Bestimmung des freiwerdenden Stickstoffs wurde der auf S. 46 erwähnte Apparat benutzt. Die Zersetzung geschah durch Salzsäure.

0,430 Grm. *) gaben 79,8 CC. Stickstoff von 0° und 760mm Druck.

	Nach obiger Zersetzungsgleichung sollten frei werden	Gefunden
N	23,04	23,32.

Es wäre mit lieb gewesen, hätte ich auch das auftretende Anilin genau quantitativ ermitteln können. Allein trotz seiner grofsen technischen Wichtigkeit ist (meines Wissens wenigstens) bis jetzt noch keine Methode bekannt, nach der eine solche Bestimmung möglich wäre. Um mich jedoch wenigstens ungefähr zu überzeugen, ob auch bezüglich der Menge dieses Körpers die obige Zersetzungsgleichung Gültigkeit hat, habe ich die bei der Stickstoffbe-

*) Die Substanz wurde noch feucht in einen Platintiegel gebracht und über Schwefelsäure getrocknet. Beim Wiegen mufs man Erschütterung möglichst vermeiden und das Uebertragen derselben in den Zersetzungskolben mufs durch Einspülen mit Wasser bewerkstelligt werden. Trotz dieser Vorsichtsmafsregeln sind immerhin Explosionen möglich, wefshalb man bei diesen Operationen, sowie auch beim nachherigen Kochen, die Augen stets geschützt halten mufs. Ich habe dazu gewöhnlich eine Maske von feinem Drathgeflecht benutzt.

stimmung S. 83 im Kolben verbleibende Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft und das rückständige salzsaure Anilin im luftverdünnten Raume getrocknet und gewogen. Die daraus berechnete Menge Anilin stimmte bis auf einige Procente mit der Theorie überein.

Die Zersetzung, welche diese explosive Verbindung mit Alkohol erleidet, scheint weniger glatt zu sein. Verdampft man die alkoholische Lösung im Wasserbade, so hinterbleibt ein gelbbrauner zäher Rückstand, während das alkoholische Destillat, wie man sich durch Zusatz von Wasser überzeugen kann, geringe Mengen Benzol enthält. Der gelbbraune Rückstand in Alkohol gelöst giebt mit salpetersaurem Silber und Platinchlorid gelbe Niederschläge, wodurch die Gegenwart von Diazo-Amidobenzol angedeutet wird. Das Auftreten dieses Körpers liefse sich durch folgende Gleichung versinnlichen :

$$\underbrace{C_{12}H_{13}N_5O}_{\text{Explosive Verbindung}} = \underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amido-benzol}} + H_2O + N_2$$

Ueber die rationelle Constitution dieser explosiven Verbindung bin ich nicht im Stande, auch nur eine Vermuthung aussprechen zu können. Ihre Bildung dagegen ist leicht verständlich :

$$2\,C_6H_4N_2 + NH_3 + H_2O = C_{12}H_{13}N_5O.$$

Zersetzung des Salpetersäure-Diazobenzols mit kohlensaurem Baryum. — Eine mit geschlämmtem Baryumcarbonat vermischte wässerige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol zersetzt sich unter schwacher Gasentwickelung erst nach mehreren Tagen vollständig. Die dabei entstehende gelbe oder rothbraune krystallinische Masse besteht aus zwei Verbindungen. Nachdem man vorher das beigemengte kohlensaure Baryum durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure entfernt hat, können dieselben durch Behandeln mit einer ge-

ringen Menge kaltem Alkohol von einander getrennt werden. Um die hierbei in Lösung gehende Verbindung, deren Beschreibung zunächst folgen mag, zu reinigen, wird von der unlöslichen abfiltrirt und der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird darauf in Ammoniakwasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, welche die Verbindung krystallinisch wieder abscheidet. Noch einigemale aus schwachem Alkohol umkrystallisirt wurde sie der Analyse unterworfen.

0,25 Grm. gaben 0,6649 Kohlensäure und 0,1185 Wasser.

0,307 Grm. gaben 35,7 CC. Stickstoff von 0° und 760^{mm} Druck.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{12}H_{10}N_2O$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	72,73	72,52
H_{10}	10	5,05	5,04
N_2	28	14,14	14,52
O	16	8,08	—
	198	100,00	

Die Bildung dieser Verbindung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$2\,C_6H_4N_2 + H_2O = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2O}_{\text{Neue Verbindung.}} + N_2$$

Da es ersichtlich ist, dafs diese Formel die Elemente der Phenylsäure und des Diazobenzols einschliefst : $C_{12}H_{10}N_2O = C_6H_6O + C_6H_4N_2$, so will ich die Verbindung, ohne damit eine Ansicht über deren rationelle Constitution verbinden zu wollen, als *Phenol-Diazobenzol* bezeichnen. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol und Aether, in denen es sehr leicht löslich ist, in gelben bis braungelben Warzen oder Prismen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich; kochendes Wasser nimmt eine geringe Menge davon auf, die beim Erkalten, wenn auch in sehr kleinen, so doch scharf ausge-

bildeten, rhombischen Prismen mit violettem Schiller wieder auskrystallisirt. Es schmilzt bei 148-154° zu einem braungelben Oele, das sich in höherer Temperatur unter Bildung gelber Dämpfe, aber ohne Verpuffung zersetzt. Obwohl das Phenol-Diazobenzol die Eigenschaften einer Säure hat, indem es sich mit gewissen Metallen zu salzartigen Verbindungen vereinigt, so ist doch der Säurecharacter so schwach ausgeprägt, dafs es nicht einmal die kohlensauren Salze zu zersetzen fähig ist. Wird seine Lösung in kohlensaurem Kalium zur Trockene verdampft, so bleibt es unverbunden zurück. Auch beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung verflüchtigt sich das Ammoniak vollständig.

Silberphenol-Diazobenzol, $C_{12}H_9AgN_2O$, wird als gelber, bisweilen scharlachrother, amorpher Niederschlag erhalten, wenn die ammoniakalische Phenol-Diazobenzollösung mit Silbernitrat versetzt wird. In trockenem Zustande verpufft es schon bei Wasserbadhitze. Beim Erwärmen mit Alkohol wird Silber reducirt.

0,505 Grm. gaben 0,3415 AgCl.

	Berechnet $C_{12}H_9AgN_2O$	Gefunden
Ag	35,48	35,80.

Bleiphenol-Diazobenzol, durch Zusatz von basisch-essigsaurem Blei zur ammoniakalischen Lösung erhalten, ist ebenfalls ein gelber amorpher Niederschlag.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dafs das Phenol-Diazobenzol isomer ist mit dem Azoxybenzid von Zinin. Dafs es aufserdem mit dieser Verbindung nichts gemein hat, beweisen die angeführten Eigenschaften zur Genüge.

Die zweite Verbindung, welche sich mit dem Phenol-Diazobenzol zu gleicher Zeit bildet und beim Behandeln der ursprünglichen Mischung mit Alkohol ungelöst bleibt, kann ebenfalls sehr leicht rein erhalten werden. Um eine geringe Menge einer braunrothen, amorphen Beimengung (die

wahrscheinlich mit der bei Einwirkung von Kaliumhydrat auf Salpetersäure-Diazobenzol entstehenden Verbindung $C_{24}H_{18}N_2O$ identisch ist) abzuscheiden, löst man zunächst in verdünnter Kalilauge und filtrirt. Die blutrothe Lösung wird darauf mit Salzsäure versetzt und der entstehende Niederschlag noch einigemal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

I. 0,2155 Grm. gaben 0,564 Kohlensäure und 0,096 Wasser.
II. 0,33 Grm. gaben 47,6 CC. Stickstoff von 0° u. 760 MM. Druck.
III. 0,4605 Grm. gaben 66,5 CC. Stickstoff von 0° und 760 MM. Druck.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{18}H_{14}N_4O$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{18}	216	71,52	71,38	—	—
H_{14}	14	4,63	4,95	—	—
N_4	56	18,55	—	18,12	18,14
O	16	5,30	—	—	—
	302	100,00.			

Die Bildung des Körpers erklärt sich wie nachstehend:

$$3\,C_6H_4N_2 + H_2O = C_{18}H_{14}N_4O + N_2.$$

Derselbe kann ebenfalls aus Phenylsäure und Diazobenzol zusammengesetzt betrachtet werden, und zwar in folgender Weise:

$$C_6H_6O + 2\,C_6H_4N_2 = C_{18}H_{14}N_4O,$$

wefshalb ich dafür den Namen Phenol-Bidiazobenzol vorschlage. Es ist ziemlich leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. Von Wasser wird es nur spurenweise aufgenommen. Beim Erhitzen für sich verhält es sich wie die vorher beschriebene Verbindung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 131° *). Es ist ausgezeichnet

*) In meiner Abhandlung in den Phil. Transactions 1864, Theil III, S. 690 ist fälschlich, in Folge eines Schreibfehlers, der Schmelzpunkt 113° angegeben.

durch die Eigenschaft, in den verschiedensten Formen krystallisiren zu können. Läfst man seine kalte alkoholische Lösung auf einem Uhrglase freiwillig verdampfen, so hinterbleibt es in rundlichen krystallinischen Körnern. Aus der kochend gesättigten alkoholischen Lösung dagegen krystallisirt es in gelb- oder rothbraunen, metallisch glänzenden Blättchen oder Nadeln. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bilden sich stets braunrothe Nadeln.

Das Phenol-Bidiazobenzol ist fast ganz neutral. Nur in seinem Verhalten gegen verdünnte Kalilauge, von der es leicht mit blutrother Farbe gelöst wird, erinnert es noch einigermafsen an die Eigenschaften einer Säure. Von Ammoniakwasser wird es nur sehr schwer, von wässerigen kohlensauren Alkalien und verdünnten Säuren gar nicht aufgenommen. Kalte concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es ebenfalls mit rother Farbe. Beim Kochen dieser Lösungen wird es zersetzt. Concentrirte Salpetersäure bewirkt schon in der Kälte eine Zersetzung.

Sowohl diese Verbindung als auch das Phenol-Diazobenzol könnten als gelbrothe Farbstoffe Verwendung finden.

Einwirkung von kohlensaurem Kalium auf Salpetersäure-Diazobenzol. — Die Zersetzung geschieht ähnlich wie bei Anwendung von Baryumcarbonat; jedoch wird dabei kein Phenol-Diazobenzol, wohl aber eine nicht unbeträchtliche Menge der rothbraunen amorphen Substanz : $C_{24}H_{18}N_2O$ gebildet. Von dem Phenol-Bidiazobenzol *), welches immer das Hauptproduct der Umsetzung ausmacht, kann dieselbe vermittelst Kalilauge getrennt werden.

---

*) Auch die bei der freiwilligen Zersetzung des Diazobenzols entstehende braunrothe Substanz (S. 58) besteht zum gröfsten Theile aus dieser Verbindung.

Ich habe den Versuch etwas abgeändert, indem ich eine wässerige Lösung von Diazobenzol-Kaliumhydrat mit Kohlensäure übersättigte und einige Tage sich selbst überliefs. Ich hoffte dabei nach der Gleichung

$$C_6H_5KaN_2O + CO_2 = C_7H_5KaO_3 + N_2$$

Salicylsäure zu erhalten. Die Zersetzung verläuft aber genau wie vorher.

Zersetzung des Platinsalzes und des Perbromids des Diazobenzols beim Erhitzen. — Da die Platinverbindung für sich einer höheren Temperatur ausgesetzt verpufft, so mufs man sie vorher mit ungefähr der zehnfachen Menge Soda mischen und das Gemisch vorsichtig in einer Retorte erhitzen. Die Zersetzung verläuft dann ruhig und macht sich zunächst durch eine Gasentbindung bemerkbar, worauf ein öliger Körper überdestillirt. Der Retortenrückstand enthält metallisches Platin und Chlornatrium. Das chlorhaltige ölige Destillat wird nach einer zweiten Destillation über Chlorcalcium vollkommen farblos erhalten. Es ist schwerer als Wasser und hat einen an Benzol erinnernden Geruch. Diese Eigenschaften, namentlich aber die folgende Chlorbestimmung beweisen, dafs dasselbe einfach gechlortes Benzol ist.

0,205 Grm. gaben mit Aetzkalk *) geglüht 0,268 Chlorsilber.

Berechnet C_6H_5Cl		Gefunden
Cl	31,56	32,34.

Die Bildung des Chlorbenzols wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$\underbrace{C_6H_4N_2, HCl, PtCl_2}_{\text{Platinsalz}} = \underbrace{C_6H_5Cl}_{\text{Chlorbenzol.}} + Pt + Cl_2 + N_2$$

In ganz entsprechender Weise zersetzt sich das Brom-

---

*) Der Kalk war nicht ganz chlorfrei, wefshalb der Chlorgehalt etwas zu hoch ausfiel.

wasserstoff-Diazobenzol-Platinbromid *). Das dabei entstehende Brombenzol ist identisch mit dem, welches Couper durch Einwirkung von Brom auf Benzol erhalten hat, wie ich mich durch Vergleichung der Schmelzpunkte der aus beiden dargestellten Nitrobrombenzole überzeugt habe. Beide schmolzen übereinstimmend bei 120° **).

Auch das Perbromid des Diazobenzols liefert beim Erhitzen Brombenzol :

$$C_6H_4N_2, HBr_3 = C_6H_5Br + N_2 + Br_2.$$

Um gröfsere Mengen in dieser Weise zu zersetzen, ist es ebenfalls nöthig, dasselbe vorher mit Soda zu mischen, da im anderen Falle Explosion eintritt, die unfehlbar den Verlust der Substanz zur Folge hat. Erhitzt man das Gemische in einer Retorte, so ist das übergehende Brombenzol fast vollständig rein.

Beim Erwärmen des Perbromids mit Alkohol tritt ebenfalls eine Zersetzung im Sinne der vorher gegebenen Gleichung ein. Nach beendigter Gasentwickelung kann das Brombenzol durch Zusatz von Wasser abgeschieden und durch Destillation gereinigt werden.

Anhangsweise sei hier noch eines Versuches gedacht, den ich anstellte, um äthylirte Diazobenzolverbindungen zu gewinnen. Es wurde zu diesem Zwecke salpetersaures Aethylanilin denselben Bedingungen ausgesetzt, unter denen aus gewöhnlichem Anilin Salpetersäure-Diazobenzol entsteht. Auch hier wurde eine in langen Nadeln krystallisirende

---

*) Man erhält dieses Salz durch Zusatz von Platinbromid zu einer wässerigen Lösung des Salpetersäure-Diazobenzols als krystallinischen gelbrothen Niederschlag.

**) Nach Couper (Ann. de Ch. et de Phys. [3] LII, 309) soll der Schmelzpunkt des von ihm dargestellten Nitrobrombenzols unter 90° liegen. Diese Angabe ist jedenfalls irrig.

explosive Verbindung erhalten. War dieselbe wirklich Salpetersäure-Aethyldiazobenzol, so hätte man beim Kochen mit Wasser eine Umsetzung nach folgender Gleichung erwarten können.

$$\underbrace{C_6H_3(C_2H_5)N_2, NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Aethyldiazobenzol}} + H_2O = \underbrace{C_6H_5(C_2H_5)O}_{\text{Aethylphenylsäure.}} + NHO_3 + N_2$$

Ich mufste mich jedoch bald überzeugen, dafs der hierbei entstehende ölige Körper nur gewöhnliche Phenylsäure war, und da neben dieser kein anderes organisches Zersetzungsproduct auftrat, so wurde ich zu dem Schlusse gedrängt, dafs die erwähnten Krystalle nichts anderes als Salpetersäure-Diazobenzol sein möchten. Um dieses entgültig zu entscheiden, habe ich die Golddoppelverbindung dargestellt und diese nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei man sie in schönen goldglänzenden Blättchen erhält, der Analyse unterworfen.

0,759 Grm. gaben nach dem Fällen des Goldes mit Schwefelwasserstoff und Glühen des Niederschlags 0,337 Gold.

	Berechnet $C_6H_4N_2$, HCl, $AuCl_3$	Gefunden
Au	44,37	44,40.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_3(C_2H_5)N_2$, HCl, $AuCl_3$ würde 41,70 pC. Gold enthalten.

Nach allem diesem läfst sich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf salpetersaures Aethylanilin durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$\underbrace{C_6H_6(C_2H_5)N, NHO_3}_{\text{Salpetersaures Aethylanilin}} + NHO_2 = \underbrace{C_6H_4N_2, NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzol}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol.}} + H_2O$$

Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylwasserstoff in ätherischer Lösung*);

von *A. Claus.*

Bei der Reaction von Natrium oder Natriumamalgam auf Bittermandelöl in einer Lösung des zwischen 100 und 110° siedenden Theiles der Steinkohlentheer-Naphta erhielt Church**) eine nach der empirischen Formel $C_{14}H_6O_2Na$ zusammengesetzte Verbindung, die bei der Berührung mit Wasser in Benzylalkohol, Benzoylwasserstoff und Natronhydrat zerfällt; Church untersuchte dann weiter die Producte, die bei der vereinten Wirkung von Natrium und Wasser auf Bittermandelöl entstehen, und fand dabei neben benzoësaurem Natron und Benzylalkohol einen neuen krystallisirten Körper, den er mit dem Namen Dicresol bezeichnet. Ein ähnliches Resultat zeigte sich, als ich die Reaction in ätherischer Lösung vornahm; nur erhielt ich dabei gar keinen, oder höchstens ganz geringe Mengen von Benzylalkohol, und da sich auch sonst noch einzelne interessante Differenzen während meiner Untersuchungen ergaben, so theile ich dieselben im Folgenden mit.

Trägt man in reines Bittermandelöl ***), das etwa in dem 5 bis 6fachen Volum gewöhnlichen, nicht entwässerten Aethers †) aufgelöst ist, einen Ueberschufs von teigartigem

---

*) Aus den Berichten der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br., Bd. III, Heft IV, S. 207 mitgetheilt.

**) Diese Annalen CXXVIII, 301.

***) Es ist für das Gelingen der Reaction nicht nöthig, blausäurefreies Bittermandelöl zu nehmen; es bildet sich Cyannatrium, das sich aus der ätherischen Lösung ausscheidet.

†) Wie mir scheint, ist der Wassergehalt des Aethers für die Reaction nothwendig; allerdings habe ich mit vollkommen ent-

Natriumamalgam ein, so zeigt sich sofort beim Schütteln das Eintreten einer ziemlich energischen Reaction. Es scheidet sich, und zwar ohne jegliche Gasentwickelung, ein flockiger, gelb oder schwach röthlich gefärbter Körper aus, während zugleich beträchtliche Wärmeentwickelung erzeugt wird, in Folge deren der Aether ins Sieden geräth, wenn nicht durch öfteres Einstellen in kaltes Wasser für gute Abkühlung gesorgt wird; je besser von aufsen gekühlt, je langsamer also die Einwirkung geleitet wird, um so geringer ist die Färbung der ausgeschiedenen Flocken. Bei öfterem Umschütteln scheint die Einwirkung nach Verlauf einer Stunde beendet zu sein, wenigstens ist der Geruch nach Bittermandelöl vollkommen verschwunden; doch habe ich stets das Gemisch in einem wohlverschlossenen Gefäfs, aufsen mit kaltem Wasser umgeben, noch 8 bis 10 Stunden lang stehen lassen, um der Vollendung der Reaction sicher zu sein. 3 Grm. Natrium auf eine Unze Benzoylwasserstoff sind zur Umsetzung vollständig genügend, denn bei Anwendung dieses Mengenverhältnisses konnte ich nach beendeter Einwirkung noch unzersetztes Natriumamalgam nachweisen.

Es sind hauptsächlich zwei Producte, die aus der Reaction hervorgehen; das eine besteht in den ausgeschiedenen Flocken, das andere bleibt im Aether gelöst; allerdings bildet sich regelmäfsig noch ein dritter, sehr angenehm riechender Körper, aber immer nur in ganz geringen Spuren, die sich eben nur an ihrem Geruch erkennen lassen. Zur Trennung verfährt man am Besten derart, die ganze Masse auf ein Filter zu werfen und dieses sammt dem darauf zurückgebliebenen Quecksilber und den ausgeschiedenen Flocken ein paarmal mit Aether auszuwaschen. Das Filter wird nun

wässertem Aether keinen Versuch angestellt, vermuthe aber, dafs dabei dasselbe Product auftritt, das Church bei Anwendung der Steinkohlentheer-Naphta erhielt.

durchbohrt, um das Quecksilber ablaufen zu lassen, und dann der gebliebene Rückstand mit kaltem Wasser behandelt; darin lösen sich die Flocken sehr leicht auf, während, wenn in Folge unvollständigen Auswaschens mit Aether von der darin löslichen Substanz auf dem Filter zurückgeblieben war, diese nicht von kaltem Wasser gelöst wird, so dafs also, wie man leicht einsieht, zur Trennung der beiden Körper kein langes Ausziehen mit Aether nöthig ist. Ich habe diesen kleinen Umweg zur Scheidung der erhaltenen Producte einschlagen zu müssen geglaubt und nicht gleich nach Einwirkung des Amalgams die ganze Masse mit Wasser behandelt, weil ich fürchtete, dafs der dabei aus noch unzersetztem Amalgam, das ja immer noch vorhanden ist, entwickelte Wasserstoff eine weitere Einwirkung ausüben, also das ursprüngliche Resultat trüben könnte.

Die wässerige Lösung zunächst, in der also der in Aether unlösliche Körper sich befand, zeigte stark alkalische Reaction und liefs die gelöste Substanz leicht als ein Natronsalz neben freiem Natronhydrat erkennen; durch verdünnte Schwefelsäure wurde die Säure als ein dicker, weifser, käsiger Niederschlag, der in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich war, ausgeschieden. Aus der heifsen Lösung dieser Säure erhielt ich beim Erkalten Krystalle in Form kleiner weifser Nädelchen, die nach zweimaligem Umkrystallisiren der Verbrennung unterworfen folgendes Resultat lieferten :

1) 0,325 Grm. gaben 0,825 CO_2 und 0,152 HO.
2) 0,367 Grm. lieferten 0,929 CO_2 und 0,167 HO,

Diese Zahlen führen zu der Formel der Benzoësäure, freilich mit etwas zu hohem Kohlenstoffgehalt :

	Berechnet		Gefunden	
C_{14}	84	68,8	69,2	69,0
H_6	6	4,9	5,2	5,06
O_4	32	26,3	—	—
	122	100,0		

Die physikalischen Eigenschaften der Benzoësäure theilt die Säure aber durchaus nicht, vielmehr stimmt sie in ihnen mit der von Kolbe und Lautemann *) zuerst beschriebenen Salylsäure überein; da ich diesen Theil der Untersuchung schon im verflossenen Herbst ausführte, bevor die Abhandlung von Reichenbach und Beilstein „Ueber die Natur der Salylsäure“ **) veröffentlicht war, so verfolgte ich damals zunächst die genauere Vergleichung der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Benzoësäuren, von deren Resultat ich, da ja die Frage bereits entschieden ist, nur kürz Einiges, das noch interessant sein dürfte, folgen lasse :

Ich verwandte dazu 1) aus Benzoëharz durch Sublimation, 2) aus Bittermandelöl durch Oxydation, 3) aus Hippursäure, 4) aus Cyanbenzoyl, bei einer anderen Gelegenheit durch Zersetzen mit Salpetersäure, und 5) bei der oben beschriebenen Reaction erhaltene Säure. In der Krystallisationsart stimmten die drei ersten hinlänglich überein : sie lösten sich in der Regel, ohne vorher zu schmelzen, in kochendem Wasser auf, und beim Erkalten schossen aus der vollständig klar bleibenden Lösung die schönen, durch ihre zackige Form characterisirten, durchsichtigen breiten Benzoësäurenadeln an. Manchmal allerdings, namentlich wenn verhältnifsmäfsig viel Säure auf wenig Wasser angewandt und recht schnell zum Kochen erhitzt wurde, liefs sich die Säure vor dem Gelöstwerden im geschmolzenen Zustande als durchsichtiges Oel erhalten; in der Regel aber, besonders bei langsamem Erhitzen, trat dieses nicht ein. Ganz abweichend war das Verhalten von Nr. 5 : Beim Auflösen schmolz, kurz ehe das Wasser zum Sieden kam, regelmäfsig die ganze Menge zu einem klaren Oele, löste sich dann

*) Diese Annalen CXV, 187.

**) Daselbst CXXXII, 309.

Mengen eines anderen Körpers verändert sind; aber an die Gegenwart von Nitrobenzoësäure oder Oxybenzoësäure, wie es bei der sogenannten Salylsäure von Kolbe und Lautemann und von Griefs der Fall ist, ist nicht zu denken. Ich habe freilich, da das Material nicht so weit reichte, nicht mit vollständiger Sicherheit nachweisen können, welche Substanz in diesem Falle die Veränderung der Benzoësäure bedingt, glaube aber, dafs es der weiter unten zu beschreibende indifferente Körper ist, der ebenfalls bei der Reaction gebildet wird. Damit stimmt der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt, wie ich ihn in den obigen Analysen der Säure fand, überein, eben so wie der zu geringe Gehalt an Base, den ich bei allen mit den verschiedenen Salzen vorgenommenen Analysen erhielt. Und wenn es mir auch nicht gelang, nach Zusatz geringer Mengen des erwähnten gereinigten Körpers zu gewöhnlicher reiner Benzoësäure diese beim Umkrystallisiren in der oben beschriebenen Form der Salylsäure zu erhalten, so scheint doch folgende Erscheinung die ausgesprochene Ansicht zu bestätigen. Ich hatte in den von Church angegebenen Verhältnissen Bittermandelöl, Natrium und Wasser gemischt und das Ganze unter täglichem Zusatz von Wasser etwa 2 Monate stehen gelassen; dann trennte ich von dem Quecksilber und einem ausgeschiedenen Oel die wässerige Lösung; doch gelang es mir nicht, die letztere Lösung vollkommen klar zu erhalten, sie blieb immer ein wenig trüb von in ihr suspendirten kleinen Oeltröpfchen; als ich aus ihr durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Benzoësäure ausschied, entstand zunächst eine vollständig milchige Fällung, die aber nach ganz kurzer Zeit in eine Krystallisation überging, so zwar, dafs sich die gewöhnlichen Formen der Benzoësäure schon mit blofsem Auge, sehr deutlich unter dem Mikroscope erkennen liefsen. Als ich nun die abfiltrirte Säure nach gutem Auswaschen aus kochendem

Wasser umkrystallisirte, konnte ich unter allen Umständen nur die Formen der Salylsäure bekommen, so vollständig verschieden von der ersten Form, dafs Niemand a priori die beiden Krystallisationen für dieselbe Substanz gehalten hätte. Die geringen Mengen Oeltröpfchen, die eben aus dem indifferenten Körper bestanden, und die natürlich beim Filtriren mit der Benzoësäure auf dem Filter geblieben waren, mufsten also diese Formveränderung bewirkt haben. Merkwürdig ist dabei immer der Umstand, dafs nur durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei noch dazu der indifferente Körper unverändert überdestillirt, die gewöhnlichen Benzoësäureformen wieder gewonnen werden können, während alle anderen Versuche, die ich, um dieses zu erreichen, anstellte, mit fractionirter Krystallisation, fractionirter Fällung der Salze, selbst mit Sublimation, wobei sich der indifferente Körper zersetzt, vollkommen erfolglos blieben.

Die zweite Substanz, die bei unserer Reaction aus dem Bittermandelöl gebildet wird, ist also, wie schon erwähnt, im Aether gelöst; nach dem Verdunsten desselben erhält man ein ganz dickflüssiges Oel, das beim Stehen an der Luft allmälig in den krystallinischen Zustand übergeht, und einen äufserst angenehmen, feinen, an Hyacinthen erinnernden Geruch verbreitet. Ich glaubte anfangs, dafs dieser Geruch der festgewordenen Substanz eigen sei, fand aber bald, dafs er von einem nur spurenweise vorhandenen anderen Körper herrührt, über dessen Natur ich mir wegen der ungemein geringen Menge, in der er auftritt, keine Auskunft verschaffen konnte.

Der feste krystallinische Körper ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich und kann aus diesen Lösungen nur schwierig in deutlichen Krystallen erhalten werden; beim Kochen mit Wasser wird ein Theil gelöst, während der Rest zu einem gelblichen Oel schmilzt, das beim Erkalten wieder

vollständig erstarrt; filtrirt man die kochend heifse wässerige Lösung, so tritt zunächst eine starke Trübung beim Kaltwerden ein, und allmälig, oft erst nach Tage langem Stehen, scheiden sich glänzende dünne Nadeln ab, die ich unter günstigen Umständen bis zu einem halben Zoll Länge erhalten konnte. Die von diesen Nadeln abgegossene Mutterlauge lieferte nach dem Eindampfen von Neuem Krystalle, die, in ihrer Form von den zuerst erhaltenen dentlich verschieden, prismatische Tafeln sind. Ich hielt sie natürlich im Anfang für andere Substanz, überzeugte mich aber bald, dafs sie doch mit den ersten Nadeln identisch sind, da sie beim Umkrystallisiren theilweise wieder leicht in Nadeln erhalten werden konnten. Ueberhaupt läfst sich der Körper beim Krystallisiren aus heifsem Wasser in sehr verschiedenen Formen erhalten, die mir im Anfang, da ich verschiedene Substanzen unter Händen zu haben glaubte, viel zu schaffen machten. Läfst man eine solche gesättigte wässerige Lösung unter dem Mikroscop erkalten, so scheiden sich zuerst deutliche Nadeln ab, die in sehr characteristischer Weise gekrümmt und meist zu zwei kreuzweise gruppirt sind; diese Nadeln wachsen allmälig beim freiwilligen Verdunsten der Lösung, und nach und nach erkennt man nur noch die Formen schiefer rhombischer Säulen, und endlich, wenn die Lösung ganz eingetrocknet ist, erkennt man noch dazwischen die oben erwähnten tafelförmigen Krystalle. Durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren überzeugte ich mich, dafs alle diese Formen demselben Körper angehören, und dafs sie nur von verschiedenen Umständen, namentlich von der Temperatur bei ihrer Bildung abhängen. Schon nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren erhält man den Körper vollständig weifs und rein; er besitzt in diesem Zustande durchaus keinen Geruch mehr, während beim ersten Kochen der aus der ätherischen Lösung zurückgebliebenen Masse mit

Wasser das ganze Zimmer, in dem die Operation vorgenommen wurde, mit dem Hyacinthengeruch parfümirt war. In Alkohol ist, wie erwähnt, der Körper sehr leicht löslich und beim Verdunsten hinterbleibt er in kleinen weifsen atlasglänzenden Blättchen. Zur Analyse konnte ich nur diese und nicht die aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle *) verwenden, weil letztere Krystallwasser enthalten, das unter dem Exsiccator über Schwefelsäure nicht entfernt werden kann, ohne dafs sich zugleich von der Substanz selbst mit verflüchtigt, so dafs man beim Trocknen niemals constantes Gewicht erhält. Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle lieferten bei der Verbrennung folgende Zahlen :

I. 0,2111 Grm. gaben 0,606 Kohlensäure und 0,125 Wasser.
II. 0,3521 Grm. gaben 1,008 Kohlensäure und 0,2088 Wasser.
III. 0,340 Grm. gaben 0,9775 Kohlensäure und 0,2018 Wasser.

Es berechnet sich hieraus **) die empirische Zusammensetzung $C_{14}H_7O_2$:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{14}	74	78,5	78,3	78,1	78,4
H_7	7	6,5	6,6	6,5	6,6
O_2	16	15	—	—	—
	107	100,0.			

Dieselben analytischen Resultate erhielt Herrmann ***) für einen bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Benzoësäure gewonnenen krystallisirten Körper, den ich

*) Die Resultate von 8 Analysen dieser Krystalle schwankten im Kohlenstoffgehalt von 72 bis 77 pC., während der Wasserstoff sich von 7,2 bis 6,8 pC. stellte, woraus sich die richtige Zusammensetzung + verschiedenem Wassergehalt berechnet.

**) Die angeführten Analysen wurden mit gekörntem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt, mit Anwendung einiger Verbesserungen, die v. Babo in Bälde näher beschreiben wird.

***) Diese Annalen CXXXII, 78.

bei der Uebereinstimmung in seinen Eigenschaften, wie sie Herrmann beschreibt, mit der von mir erhaltenen Substanz für identisch halte, zumal seine Entstehung aus Benzoësäure sich einfach dadurch erklärt, dafs zunächst durch das reducirende Mittel ein Theil dieser in Benzoylwasserstoff übergeführt wird. Ebenso scheint mir auch der von Church a. o. a. O. unter dem Namen Dicresol beschriebene Körper mit beiden identisch zu sein. Freilich stimmen Church's Analysen nicht sonderlich dazu, aber die Differenz liefse sich doch durch die Annahme eines kleinen Wassergehalts, oder sonstiger Spuren von Verunreinigungen der von ihm analysirten Substanz erklären.

Die hauptsächlichsten Eigenschaften des Körpers sind in Uebereinstimmung mit den Angaben Church's und Herrmann's folgende :

Je nach dem Lösungsmittel, aus dem er krystallisirt erhalten wird, stellt er im reinen Zustand farblose Nädelchen oder Blättchen dar, die keinen Geruch aber einen bitteren Geschmack besitzen und deren wässerige Lösung neutral reagirt. Durch Kochen mit Kalilauge wird er durchaus nicht verändert, ein kleiner Theil löst sich darin auf, während gerade wie beim Kochen mit reinem Wasser der Rest zu einem klaren Oel schmilzt; und beim Erkalten scheidet sich ersterer wieder in kleinen Nädelchen ab, letzterer erstarrt zu einer etwas gelblich gefärbten krystallinischen Masse. Etwa 12 Stunden lang mit concentrirter Kalilauge gekochte Substanz gab bei der Verbrennung mit den oben angeführten Analysen vollkommen übereinstimmende Resultate. Eben so bringt auch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge keine Veränderung hervor.

Von concentrirten Säuren wird der Körper dagegen leicht angegriffen; wird er in vollständig trockenem Zustand mit einem Tropfen reinen Schwefelsäurehydrats befeuchtet,

so tritt sofort eine intensiv rothe Färbung ein, die jedoch bald wieder verschwindet; übergiefst man ihn mit einer gröfseren Menge einer wasserhaltigen Schwefelsäure (etwa der käuflichen englischen), so färbt sich diese tief grün und diese Farbe erhält sich stundenlang, und geht erst dann allmälig unter vollständiger Zersetzung in eine schmutzig graubraune über, wie sie sofort eintritt, wenn man den Körper mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Vorläufige Versuche, die ich anstellte, um eine bei dieser Reaction etwa entstandene gepaarte Schwefelsäure nachzuweisen, führten bis jetzt, vielleicht weil ich keine gröfseren Mengen anwenden konnte, zu keinem Resultate.

Concentrirte Salpetersäure löst geringe Mengen des Körpers auf; beim Kochen löst sich nach und nach unter starker Ausgabe von Untersalpetersäuredämpfen mehr auf, und man erhält endlich eine gelbgefärbte Lösung, aus der sich beim Erkalten, vollständiger nach Verdünnen mit Wasser, ein gelbes Oel ausscheidet, das allmälig zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. In Wasser, in heifsem wie in kaltem, ist dieses Product ganz unlöslich; in Alkohol löst es sich leicht und bleibt bei dessen Verdunsten als Oel zurück, das dann auch langsam wieder erstarrt. Auf dem Platinmesser erhitzt schmilzt es, fängt dann unter Funkensprühen an zu verbrennen und hinterläfst eine reichliche Kohle. Ich halte es für Nitrobittermandelöl; doch genügten die Mengen, die ich bis jetzt dargestellt habe, noch nicht zur näheren Untersuchung.

Den Schmelzpunkt des Körpers hat Church auf 129° C., Herrmann auf 116° bestimmt; doch glaube ich, dafs er niedriger liegt, denn bei Versuchen, für die Analyse den Körper im Luftbad zu trocknen, fand ich ihn stets schon geschmolzen, ehe die Temperatur noch 100° C. erreicht hatte. Auch

scheint er sich bei dieser Temperatur, wenn auch nur in geringen Mengen, zu verflüchtigen; ja, wie schon oben erwähnt, selbst bei längerem Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure verflüchtigt er sich spurenweise, wie man an der röthlichen Färbung der Schwefelsäure leicht erkennen kann. Unterwirft man den Körper der Destillation, so tritt der Geruch nach Bittermandelöl deutlich auf, ein grofser Theil sublimirt aber unzersetzt und setzt sich an den kälteren Stellen in schönen gebogenen nadelförmigen Krystallen an; zugleich läfst sich auch wieder, wenn auch nur schwach, der Hyacinthengeruch wahrnehmen. Bei der Destillation mit Kalk liefert er Benzol.

Für die chemische Constitution dieses interessanten Körpers erlauben die im Vorstehenden mitgetheilten Data noch keinen Schlufs zu ziehen, doch gedenke ich bei der Leichtigkeit, mit der sich nach der beschriebenen Methode das Material beschaffen läfst (man gewinnt fast das halbe Gewicht des angewandten Bittermandelöls an Substanz), bald Näheres mittheilen zu können.

Auch das homologe Glied aus der Cumylreihe habe ich erhalten, indem ich Cuminol der gleichen Einwirkung von Natriumamalgam in ätherischer Lösung unterwarf. Die Reaction verläuft hier natürlich ganz analog : es bildet sich cuminsaures Natron (ich hoffte damals die der Cuminsäure isomere, der Salylsäure homologe Säure zu erhalten), und neben Spuren eines äufserst fein nach Obst riechenden Oeles ein im Aether gelöster indifferenter Körper. Dieser ist in Wasser, auch in kochendem, fast ganz unlöslich; aus Weingeist krystallisirt er leicht in grofsen schönen atlasglänzenden Nadeln. Die Analyse ergab für ihn 79,1 pC. Kohlenstoff und 7,65 pC. Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_{16}H_9O_2$.

	berechnet		gefunden
C_{16}	96	79,3	79,1
H_9	9	7,4	7,6
O_2	16	13,3	—
	121	100,0.	

Er besitzt im Allgemeinen die ganz analogen Eigenschaften des aus Bittermandelöl erhaltenen Körpers; besonders characterisirt ihn sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure : im ganz trockenen Zustand nämlich mit reinem Schwefelsäurehydrat befeuchtet zeigt er eine prachtvoll violettblaue Farbenreaction, und mit englischer Schwefelsäure übergossen färbt er diese sehr intensiv kirschroth. Auch mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers und seiner Zersetzungsproducte bin ich gegenwärtig noch beschäftigt.

Freiburg i. Br., Juni 1865.

Ueber die Oxaminsäure;

von *L. C. de Coppet.*

Den bekannten Angaben zufolge entsteht durch Einwirkung von gasförmigem oder weingeistigem Ammoniak auf oxalsaures Aethyl der Aether der Oxaminsäure. Ich habe gefunden, dafs durch Einleiten von überschüssigem Ammoniakgas in die kalt gehaltene Lösung des oxalsauren Aethyls in Alkohol *oxaminsaures Ammonium* erhalten wird, nach der Gleichung :

$$\Theta_2\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2\Theta_2}\\ \mathrm{(C_2H_5)_2}\end{matrix}\right\} + (\mathrm{NH_3})_2 + \Theta\mathrm{H_2} = \begin{matrix}\Theta\\ \mathrm{N}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2\Theta_2}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{NH_4}\end{matrix}\right. + \left(\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.\right)_2 .$$

Dieses Salz entsteht dabei wahrscheinlich unter dem Einflufs des Ammoniaks und Wassers aus zuerst gebildetem oxaminsaurem Aethyl. Auch scheidet sich das Salz nicht sofort ab, sondern krystallisirt erst bei längerem Stehen der Flüssigkeit in schönen glänzenden nadelförmigen Säulchen aus, die oft sternförmig gruppirt sind; die Ausbeute ist reichlich.

Bei der Analyse durch Verbrennen mit Kupferoxyd gaben 0,2126 Grm. Substanz 0,1751 Kohlensäure und 0,1127 Wasser, entsprechend 22,42 pC. C und 5,89 pC. H; die Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\\N\end{matrix}\right\}\begin{cases}C_2\Theta_4\\H\\H\\NH_4\end{cases}$ verlangt 22,64 pC. C und 5,66 pC. H.

Das oxaminsaure Ammonium ist in kaltem Wasser und in Alkohol sehr wenig löslich, so dafs dadurch die Reindarstellung anderer schwerlöslicher Salze der Oxaminsäure aus dem Ammoniumsalze sehr erschwert wird. Vermischt man z. B. heifse verdünnte Lösungen von oxaminsaurem Ammonium und überschüssigem Chlorbaryum, so scheidet sich ein Krystallpulver von oxaminsaurem Baryum ab, welches aber mehrere pC. Ammoniumsalz eingemengt enthält.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Carius.

Untersuchung der Mineralquellen des Inselbades bei Paderborn;

von *L. Carius.*

Das Inselbad besitzt zwei völlig verschiedene Arten von Quellen; die einen sind kohlensäurearme Eisenquellen, die anderen, wichtigeren dagegen sehr stickstoffreiche Thermen von aufserordentlicher Mächtigkeit. Diese letzteren gehören

der grofsen Zahl Quellen an, welche bei Paderborn am Fufse des an den Teutoburger Wald angelehnten, in die Münstersche Ebene abfallenden, aus Plänerkalk bestehenden Höhenzuges entspringen. Diese Quellen sind nach der Temperatur und nach der Zusammensetzung ihres Wassers besonders quantitativ verschieden, so dafs die in und nahe bei Paderborn entspringenden meist zu den gewöhnlichen Zwecken benutzt werden können, während die Quellen des Inselbades zu Heilzwecken dienen.

Von den Quellen der ersten Art, den Eisenquellen, habe ich nur eine, die Marienquelle, näher untersucht. — Die Quellen der zweiten Art, die Thermen, entspringen in grofser Zahl auf einem Raume von etwa 25 Quadratfufs; es sind von diesen nur zwei, die Ottilienquelle und die Badequelle, gefafst. Diese letzteren sind in der Höhe der Temperatur und der Zusammensetzung ihres Wassers fast ganz gleich, und dasselbe findet statt mit den sich in einem gemeinschaftlichen Bassin sammelnden Abflüssen der übrigen Quellen, woraus mit Sicherheit hervorgeht, dafs diese Quellen der zweiten Art nur Arme desselben grofsen Quellenstranges sind, der sich erst in geringer Tiefe theilt. Die ganze Wassermasse, die diese Quellen liefern, scheint, älteren Messungen zufolge, ungefähr 77,91 *Cubikmeter* in einer Stunde zu betragen.

Einer besonderen Beschreibung der bei den analytischen Bestimmungen befolgten Methoden bedarf es nicht, da dieselben im Wesentlichen die bekannten waren. Das Auffangen und die Analyse der in dem Wasser absorbirten wie der frei aufsteigenden Gase geschah nach den von Bunsen angegebenen Methoden *). Die Bestimmung der Gesammtmenge der Kohlensäure wurde in bekannter Weise durch Fällung mit Chlorcalcium und Ammoniak ausgeführt.

---

*) R. Bunsen, gasometrische Methoden; Braunschweig 1857.

Es scheint eine sehr verbreitete Ansicht zu sein, dafs bei dieser Bestimmung der Kohlensäure sich durch das Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak zuerst carbaminsaures Ammonium, $\begin{matrix}\Theta \\ N\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C\Theta \\ H \\ H \\ NH_4\end{matrix}\right.$, bilde, welches durch Chlorcalciumlösung erst allmälig unter Fällung von kohlensaurem Kalk zersetzt werde, und dafs darin der Grund der in der Kälte erst allmälig erfolgenden vollständigen Abscheidung der Kohlensäure als kohlensaurer Kalk zu suchen sei. Diese Ansicht beruht hauptsächlich auf einer unvollständigen Kenntnifs des carbaminsauren Ammoniums, welches sich nicht darstellen läfst durch Vermischen wässeriger Lösungen von Kohlensäure und Ammoniak, sondern allein durch Zusammenbringen beider Körper im wasserfreien Zustande. Carbaminsaures Ammonium zieht aufserdem an der Luft Wasser an, und verwandelt sich damit in kohlensaures Ammonium :

$$\begin{matrix}\Theta \\ N\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C\Theta \\ H \\ H \\ NH_4\end{matrix}\right. + \Theta H_2 = \Theta_2\left\{\begin{matrix}C\Theta \\ (NH_4)_2\end{matrix}\right. .$$

Uebergiefst man carbamins. Ammonium mit einer Säure, z. B. verdünnter Essigsäure, so entwickelt sich sofort Kohlensäure. Um diese Frage endgültig zu entscheiden, habe ich frisch auf das Sorgfältigste dargestelltes carbaminsaures Ammonium in gewogener Menge in *kaltem* Wasser gelöst, und die Lösung sofort kalt mit Chlorcalcium gefällt. Es entstand sofort ein amorpher Niederschlag, der sich bei kurzem Stehen ($^1/_2$ Stunde) in mikroscopische Rhomboëder verwandelte, dieselbe Erscheinung wie sie unter gleichen Umständen mit kohlensaurem Ammonium erhalten wurde. Sobald der Niederschlag krystallinisch geworden war, wurde er kalt filtrirt, ausgewaschen, auf etwa 200^0 erhitzt und gewogen;

das Filtrat von dem kohlensauren Kalk schied auch beim Erhitzen Nichts mehr ab.

0,6815 Grm. carbaminsaures Ammonium gaben so 0,8568 kohlensauren Kalk; die Theorie erfordert 0,8736 desselben.

Der Verlust ist hauptsächlich aus einem kaum zu vermeidenden kleinen Gehalt des carbaminsauren an kohlensaurem Ammonium zu erklären (0,6815 Grm. des letzteren entsprechen nur 0,7098 kohlens. Kalk).

Der einzige Grund der allmäligen und oft unvollständigen Fällung der Kohlensäure liegt in dem Vorhandensein einer mehr oder weniger grofsen Menge von Chlorammonium in der Lösung, indem eine Mischung von ClCa und NH_3 in Wasser sich als $ClNH_4 + CaH\Theta$ verhält. In der That kann man durch reichlichen Zusatz von Chlorammonium erhebliche Mengen von Kalk vor der Fällung durch kohlensaures Ammonium schützen. Versetzt man ferner eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak mit überschüssigem kohlensaurem Ammonium, so fällt sofort kohlensaurer Kalk; stellt man den Versuch aber unter sonst gleichen Umständen mit grofsem Ueberschufs von Chlorcalcium und Ammoniak an, so entsteht der Niederschlag allmälig oder gar nicht.

Es ist also durchaus nöthig, bei Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern einen grofsen Ueberschufs von Chlorcalcium und Ammoniak zu vermeiden; hat man diefs gethan, so giebt die Methode genaue und zuverlässige Resultate.

Im Folgenden finden sich die Resultate der Untersuchung der drei obengenannten Quellen zusammengestellt, wobei die unmittelbaren Resultate der Gewichtsbestimmungen unter den üblichen Annahmen im Wasser enthaltener Verbindungen berechnet sind.

Die unmittelbaren Versuchsresultate halte ich nicht für nöthig, hier mitzutheilen; sie sind in meinem Bericht über die Untersuchung an die Administration des Inselbades ausführlich beschrieben. Die Temperatur der Badequelle läfst sich nicht genau messen, da ihr Abflufs durch das Wasser des grofsen Bassins aufsteigt. Von in Spuren vorkommenden Körpern wurden Baryum, Lithium und Rubidium mit Hülfe des Spectralapparates und Schwefelwasserstoff im Wasser und Gas der Marienquelle durch die Schwärzung von blankem Silber nachgewiesen. Die freie Kohlensäure ist aus der Gewichtsbestimmung der Gesammtmenge der Kohlensäure, Stickstoffgas und Sauerstoffgas durch Auskochen bekannter Mengen Wasser in dem luftleeren Raum, Messung und Analyse des Gases bestimmt.

	Ottilien-quelle	Bade-quelle	Marien-quelle
Temperatur der Quellen	17,85° C.	?	12,4° C.
Spec. Gew. b. d. Temp. der Quelle (Wasser bei 4,1° = 1)	1,0010	1,0010	1,0005
Liefert Wasser in 1 Minute . . .	75,00 Ltr.	18,75 Ltr.	2,961 Ltr.
„ „ in 1 Stunde . . .	4,50 CM.	1,13 CM.	—
Bestandtheile in Grm. in 10000 Grm. Wasser.			
Zweif.-kohlens. Kalk [CaO, $(CO_2)_2$] .	4,243	4,200	3,041
„ „ Magnesia	0,521	0,516	0,216
„ „ Eisenoxydul . . .	0,043	0,041	0,449
„ „ Manganoxydul . .	0,0072	Spur	0,058
Dreibas.-phosphors. Kalk [$(CaO)_3$,PO_5]	0,0019	Spur	0,015
Schwefelsaurer Kalk	0,801	0,777	0,378
Schwefelsaurer Baryt	0,0005	Spur	Spur
Chlorcalcium	0,259	0,336	0,012
Chlornatrium	7,214	7,187	0,590
Chlorkalium	0,273	0,277	0,100
Chlorlithium	0,0008	Spur	Spur
Thonerde	0,009	0,009	0,004
Kieselsäure	0,161	0,164	0,133
Arsensaure Salze	—	—	Spur
Rubidiumverbindungen	Spur	—	—
Brom- und Jod-Metalle	Spur	Spur	—
Humusartige Stoffe	Spur	Spur	Spur

	Ottilien-quelle	Bade-quelle	Marien-quelle
Freie Kohlensäure	1,107	1,060	0,279
Freier Stickstoff	0,332	0,316	0,112
Freier Sauerstoff	0,061	0,056	0,022
Schwefelwasserstoff	—	—	Spur
Summe der Bestandtheile . . .	15,269	14,989	5,409.

Vol. in CC. b. 0° u. 0,76 M. Druck der gasförmigen Bestandtheile in 10000 Grm. Wasser.

Freie Kohlensäure	562,84	539,15	141,8
Freier Stickstoff	264,37	251,40	89,1
Freier Sauerstoff	48,37	39,16	15,7
Schwefelwasserstoff	—	—	Spur
Gesammtvolum	870,58	829,71	246,6.

Berechnet man mit Hülfe der von Bunsen gegebenen Formeln und der für den Druck 0,76 M. und die Temperatur der Quelle geltenden Absorptionsgröfsen von Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff aus der Zusammensetzung des frei aufsteigenden Gases den *Gehalt des Wassers der Ottilienquelle* an diesen Gasen, so erhält man

	in 1 CC.	in 10000 Grm. Wasser
Kohlensäure	0,026446	264,20 CC. b. 0° u. 0,76 M.
Stickstoff	0,012921	129,08 „
Sauerstoff	0,001991	19,89 „
	0,041358	413,17 CC. b. 0° u. 0,76 M.

Da das Wasser in 10000 Grm. 870,58 CC. freies Gas bei 0° und 0,76 M. wirklich enthält, so ergiebt sich, dafs diese Absorption erfolgt ist unter dem Druck

$$P = \frac{870,58 \times 0,760}{413,17} = 1,6014 \text{ M.},$$

der den mittleren Atmosphärendruck um mehr als das Doppelte übersteigt. Beim Abfliefsen perlt das Wasser der Thermen in der That sehr stark, und entwickelt ziemlich rasch auch ohne Erwärmung ein erhebliches Volumen Gas.

Zieht man von dem eben berechneten Druck 0,76 M. ab, so bleibt von dem Druck, unter dem die Absorption der

Gase wahrscheinlich erfolgte, der Theil übrig, welcher durch die *Wassersäule im Quellenschachte selbst* ausgeübt wird; er ist :

1,6014 — 0,760 = 0,8414 M.,

entsprechend einer Säule des Mineralwassers selbst von

11,425 M. = 36,402 Fufs preufs. Höhe.

Die Thermen, Ottilienquelle und Badequelle führen eine grofse Menge frei aufsteigenden Gases mit; dasselbe findet bei den nicht gefafsten in das gemeinsame Bassin mündenden Quellen statt. Die Analyse dieser Gase zeigte, dafs sie alle von fast völlig gleicher Zusammensetzung sind.

100 Vol. frei aufsteigendes Gas enthalten :

	Ottilienquelle	Badequelle
Kohlensäure	2,82	2,95
Stickstoff	90,29	90,10
Sauerstoff	6,89	6,95
	100,00	100,00.

Aus der Zusammensetzung dieses frei aufsteigenden Gases berechnet sich die des im Wasser absorbirten nach den von Bunsen gegebenen Gleichungen, unter Bezugnahme auf die schon bekannte Menge der frei absorbirten Kohlensäure, in genügender Uebereinstimmung mit der oben gegebenen Beobachtung.

Die freien Gase der Thermen werden von der Kuranstalt zu Zwecken der Inhalation benutzt, hauptsächlich in der Weise, dafs *alles* frei aufsteigende Gas in zur Inhalation bestimmte Räume geleitet wird, in denen aufserdem das Wasser der Quellen über ein Gradirwerk fliefst, welches einige Zeit vor und während der Inhalation thätig ist. — Da es nicht gelang, eine genaue Messung der Menge des in den Quellen frei aufsteigenden Gases anzustellen, und aufserdem alle Anhaltspunkte fehlen, um die Gröfse und Art des Gasaustausches zwischen der Luft der Inhalationsräume und dem über das Gradirwerk fliefsenden Wasser sicher beurtheilen zu können,

so ist es nicht möglich, ohne Weiteres die Zusammensetzung der Luft in den Inhalationsräumen aus der Dauer der Einströmungen von Gas und Wasser abzuleiten, was auch schon wegen der *ungleichen Mischung* der Gase mit der Luft der Inhalationsräume nicht angeht. Ich habe daher eine Versuchsreihe angestellt über die Aenderung der Zusammensetzung der Luft in den Inhalationsräumen bei verschiedener Dauer der Einströmungen von Gasen und Wasser, wobei natürlich die Luft an den Orten aufgefangen wurde, wo sich die Kranken während der Inhalationen aufhalten.

Als Beispiel führe ich einen Versuch an, der unter den Umständen ausgeführt wurde, wie sie für die Inhalationen durch die Kranken gewöhnlich eingehalten werden. Das Gradirwerk und die freie Einströmung der Quellengase wurden zugleich $^1/_2$ Stunde lang in Thätigkeit erhalten, und darauf Proben der Luft des Zimmers an dem Orte, wo sich bei Inhalationen die Kranken aufhalten, genommen.

	Luft d. Zimmers	Atm. Luft	Veränderung durch d. Versuch
Kohlensäure	0,70	0,04	+ 0,66
Stickstoff	79,33	79,02	+ 0,31
Sauerstoff	19,97	20,94	— 0,97
	100,00	100,00.	

Schliefslich spreche ich dem Administrator des Inselbades, Herrn H. Becker, für die freundliche Hülfe bei den Versuchen an der Quelle, und meinem Assistenten, Herrn Dr. v. Gilnhausen, für seinen Beistand bei der Analyse der Wasser, meinen besten Dank aus.

Verhalten der Chlorsäure und ihre Analyse;

von *H. Toussaint.*

Bringt man die wässerige verdünnte Lösung der Säuren des Chlors, mit Ausnahme der Ueberchlorsäure, mit salpetriger Säure zusammen, so werden jene augenblicklich reducirt, indem der Sauerstoff derselben zur Bildung von Salpetersäure verwandt wird. Dabei entstehen aus chloriger oder unterchloriger Säure direct Chlorwasserstoff, aus Chlorsäure, wenn sie nicht mit einem Ueberschufs von salpetriger Säure zusammentrifft, zunächst chlorige Säure :

$$1.\quad ClH\Theta_3 + NH\Theta_2 = ClH\Theta_2 + NH\Theta_3.$$

$$2.\quad ClH\Theta_2 + (NH\Theta_2)_2 = ClH + (NH\Theta_3)_2.$$

Ferner wird freies Chlor in wässeriger Lösung in Chlorwasserstoff verwandelt :

$$Cl_2 + \Theta H_2 + NH\Theta_2 = (ClH)_2 + NH\Theta_3.$$

Ueberchlorsäure erleidet auch in der Wärme und in concentrirterer Lösung keine Veränderung durch salpetrige Säure.

Dieses Verhalten kann zu einer exacten und leicht ausführbaren Methode der Bestimmung von Chlorsäure und chloriger Säure benutzt werden *).

Man wendet zu diesem Zweck am Besten salpetrigsaures Blei an, welches sich durch Einleiten von Kohlensäure in unter Wasser aufgeschlämmtes basisch-salpetrigsaures Salz leicht in verdünnter Lösung in reinem Zustande erhalten, und in mit Glasstopfen verschlossenen, am Besten ganz gefüllten Flaschen lange aufbewahren läfst.

*) Zur Bestimmung der unterchlorigen Säure ist eine solche nicht mehr nöthig, da man sie nach der vortrefflichen Methode der Jod-Titrirung bestimmen kann, was leider bei den anderen Oxydationsstufen nicht gelingt.

Man kann den Versuch entweder als Gewichtsbestimmung in folgender Weise ausführen : Die zu prüfende Substanz wird in wässeriger verdünnter Lösung kalt mit einem kleinen Ueberschufs von salpetrigsaurem Blei versetzt, darauf mit Salpetersäure angesäuert, erwärmt, und das Chlor wie gewöhnlich als Chlorsilber gefällt. Als Beispiel führe ich die Analyse von reinem chlorsaurem Kali an :

0,4585 Grm. chlorsaures Kali gaben 0,5391 Chlorsilber, welche 29,07 pC. Chlor entsprechen; die Zusammensetzung $ClK\Theta_3$ erfordert 28,94 pC. Chlor.

Oder man kann die Bestimmung volumetrisch ausführen in ganz ähnlicher Weise, wie die Titrirung des Chlorwasserstoffs durch Silberlösung.

Zum Zweck solcher Titrirungen bereitet man zunächst eine Normallösung von chlorsaurem Kali, welche in 1 CC. 0,01227 Grm. (0,0001 Aeq.) chlorsaures Kali enthält. Ferner stellt man eine Lösung von salpetrigsaurem Blei dar, indem man eine ungefähr gewogene Menge basisch-salpetrigsaures Blei (NO_3, $[PbO]_4$, HO) zerrieben in Wasser vertheilt und in gelinder Wärme einen anhaltenden Strom Kohlensäure einleitet, bis das basische Salz beinahe ganz verschwunden und eine gelbe Lösung von neutralem Salz erhalten ist, die sich durch Kohlensäure nicht mehr trübt. Endlich bereitet man, wenn häufig Bestimmungen anzustellen sind, zweckmäfsig auch eine Lösung von salpetersaurem Silber von annähernd bekanntem Gehalte (17 Grm. Salz in 100 CC.).

Zur Ausführung einer Titrirung, z. B. der Feststellung des Gehaltes der Lösung von salpetrigsaurem Blei, wird die stark verdünnte Lösung von chlorsaurem Kali in einer mit eingeriebenem Glasstöpsel verschliefsbaren Flasche mit einigem Ueberschufs von der Lösung von salpetersaurem Silber (als Index) versetzt und mit Salpetersäure stark angesäuert. Man erhitzt die verschlossene Flasche im Wasserbade, und setzt

unter häufigem Schütteln, damit das entstehende Chlorsilber sich besser absetzt, die Lösung von salpetrigsaurem Blei aus der Bürette hinzu, bis ein neuer Tropfen derselben keine Abscheidung von Chlorsilber mehr bewirkt. — Der Versuch bedarf nur wenig Uebung; das gute Gelingen ist besonders an die Anwendung sehr verdünnter Lösungen von salpetrigsaurem Salz und eine solche Verdünnung der zu prüfenden Lösung gebunden, dafs aus derselben keine wesentliche Menge von chloriger Säure als Gas entwickelt werden kann; ich wandte z. B. bei den folgenden Titrirungen eine Verdünnung der Lösung von chlorsaurem Kali auf 250 CC. an.

Ich führe folgende Beispiele von den zahlreichen, sehr gut stimmenden Versuchen, die ich ausführte, an:

8 CC. der Lösung von $ClK\Theta_3$ erforderten 15 CC. d. Lös. von $NPb\Theta_2$.
8 CC. der Lösung von $ClK\Theta_3$ erforderten 14,9 CC. d. Lös. von $NPb\Theta_2$.
16 CC. der Lösung von $ClK\Theta_3$ erforderten 29,9 CC. d. Lös. von $NPb\Theta_2$.

Danach entspricht im Mittel 1 CC. dieser Lösung von salpetrigsaurem Blei 0,006566 Grm. chlorsaurem Kali. Es wurden daher 1000 CC. derselben Lösung auf 1069 CC. verdünnt, damit 1 CC. 0,00614 Grm. chlorsauren Kali's entspräche; bei neuen Versuchen wurde dann auf 10 CC. der Lösung von chlorsaurem Kali sehr genau die doppelte Anzahl CC. der Lösung von salpetrigsaurem Salz verbraucht.

Der vorliegenden Beschreibung der Titrirversuche füge ich hinzu, dafs es nicht zweckmäfsig ist, eine gröfsere Menge der *titrirten* Lösung von salpetrigsaurem Salz länger als auf 8 Tage vorräthig zu halten, da dieselbe in nicht ganz gefüllten Flaschen durch Einwirkung des Sauerstoffs allmälig verändert wird.

Die Anwesenheit von überchlorsaurem Salz sowie von Chlormetall oder Chlorwasserstoff übt auf die Resultate der Titrirung keinen Einflufs aus, so dafs die Methode sich sehr empfiehlt. Auch brauche ich wohl kaum noch zu bemerken,

dafs dieselbe Methode auch zur Bestimmung von salpetriger Säure dienen kann. Die Lösung, welche die letztere frei oder als Salz enthält, wird zu dem Zweck stark verdünnt, mit überschüssiger Lösung von chlorsaurem Kali von bekanntem Gehalte versetzt, dann mit Salpetersäure stark sauer gemacht, und der Ueberschufs des angewandten chlorsauren Kali's nach Zusatz von salpetersaurem Silber wie oben zurücktitrirt. Dabei mufs man indessen sehr beachten, dafs nichts von der aus dem Ueberschufs von Chlorsäure gebildeten chlorigen Säure verloren geht.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Carius.

Ueber Triäthylphosphin-Verbindungen;

von *L. Carius.*

Die Verbindungen des Phosphors mit Alkoholradicalen sind durch die vortrefflichen Arbeiten, welche A. W. Hofmann und Cahours über dieselben ausgeführt haben, von so hohem Interesse geworden, dafs es mir sehr erwünscht schien, dieselben leichter in *kleinem* Mafsstabe darstellen zu können, als es nach den bekannten Methoden möglich ist. Ich habe zunächst versucht, wie diefs schon von Hofmann *) geschah, die Verbindung von Teträthylphosphoniumjodür mit Jodzink durch Erhitzen auf 160° im zugeschmolzenen Rohre von Zinkstückchen, Phosphor und Jodäthyl darzustellen, wobei ich im Wesentlichen dieselben Resultate erhielt, wie Hofmann. Ich führe hierüber nur an, dafs die von Hofmann erhaltene Verbindung $\Theta P(\mathrm{C}_2H_5)_3$, JZn in gröfster Menge entsteht, wenn man die Materialien im Ver-

*) Diese Annalen, Supplementbd. I, 1.

hältnifs : P + Zn_3 + $(J\Theta_2H_5)_4$ unter Zusatz eines Tropfens Wasser anwendet, das Rohr vor dem Zuschmelzen durch Auskochen luftleer macht, und sehr allmälig auf 160 bis 170° erhitzt, bis fast aller Phosphor gelöst ist. Die Reaction findet dabei vielleicht so statt, dafs erst entstandenes Teträthylphosphoniumjodür mit Wasser nach folgender Gleichung zerfällt :

$$JP(\Theta_2H_5)_4 + \Theta H_2 = \Theta P(\Theta_2H_5)_3 + H\Theta_2H_5 + JH.$$

Das beim Oeffnen des Glasrohres austretende Gas besteht hauptsächlich aus Aethylwasserstoff. — Dafs endlich bei diesem Versuche, auch bei völligem Ausschlufs des Wassers, nicht *zuerst* Zinkäthyl gebildet wird, geht daraus hervor, dafs ein *phosphorhaltiges* Jodäthyl bei der Darstellung von Zinkäthyl erst bei 160° und darüber auf das Zink einwirkt, bis die auf der Oberfläche des Zinkes gebildete Schicht von Phosphorzink abgelöst ist.

Ich versuchte ferner Teträthylphosphoniumjodür durch Erhitzen von Phosphor mit Jodäthyl im Verhältnifs : P_2 + $(J\Theta_2H_5)_4$ darzustellen und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Jodäthyl wirkt auf gewöhnlichen oder rothen Phosphor beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre bei 150 bis 170° leicht ein, und man erhält, wenn man absolut wasserfreie Materialien anwenden kann, wahrscheinlich allein eine Verbindung von Teträthylphosphoniumjodür mit Phosphorjodür :

$$P_2 + (J\Theta_2H_5)_4 = J_3P,\ JP(\Theta_2H_5)_4.$$

Ist dagegen Wasser zugegen gewesen, so ist neben dieser Verbindung eine ähnliche des Triäthylphosphinoxydes gebildet; ohne Zweifel indem das Teträthylphosphoniumjodür sich nach der oben gegebenen Gleichung mit dem Wasser umsetzte. Daher ist denn auch bei Anwendung sorgfältig getrockneter Materialien beim Oeffnen des Rohres nur schwacher Gasdruck zu bemerken, während bei An–

wendung von feuchtem Phosphor eine sehr starke Entwickelung von Aethylwasserstoff und Jodwasserstoff stattfindet.

In allen Fällen besteht der Inhalt des Rohres nach dem Erkalten aus einer braunrothen strahligen Krystallmasse, welche beim Erhitzen zur braunen Flüssigkeit schmilzt. Sie löst sich kaum in kaltem Wasser, langsam in heifsem, unter Bildung von Jodwasserstoff, phosphoriger Säure, Teträthylphosphoniumjodür und Triäthylphosphinoxyd, letztere in wechselndem Verhältnifs, je nach der Menge des im Rohre vorhanden gewesenen Wassers. Kalihydrat bewirkt dieselbe Zersetzung sehr leicht unter Erhitzung, und nach beendigter Zersetzung finden sich dann Teträthylphosphoniumjodür und Triäthylphosphinoxyd als dicke Flüssigkeit auf der wässerigen Lösung von Jodkalium, phosphorigsaurem Kalium und überschüssigem Kalihydrat.

In Alkohol löst sich die krystallinische Verbindung leicht und in der Kälte ohne rasche Zersetzung; beim Erwärmen wird zunächst das Phosphorjodür zersetzt und beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre bei 150 bis 160° auch das Teträthylphosphoniumjodür, also nach den Gleichungen :

$$1.\ J_3P, JP(C_2H_5)_4 + \left(\Theta\begin{cases}C_2H_5\\H\end{cases}\right)_3 = \Theta_3\begin{cases}P\\H_3\end{cases} + (JC_2H_5)_3 + JP(C_2H_5)_4.$$

$$2.\ JP(C_2H_5)_4 + \Theta\begin{cases}C_2H_5\\H\end{cases} = JC_2H_5 + HC_2H_5 + \Theta P(C_2H_5)_3.$$

Die Producte der Zersetzung sind also Jodäthyl, in derselben Menge, wie es zur Darstellung der krystallisirten Verbindung angewandt wurde, phosphorige Säure, Aethylwasserstoff und Triäthylphosphinoxyd. Auf diese Reactionen läfst sich nun eine vortreffliche Darstellungsmethode von Triäthylphosphinoxyd stützen. Man erhitzt zu diesem Zweck trockenen rothen Phosphor und Jodäthyl, $P_2 + (JC_2H_5)_4$, in einem nur zu $^1/_4$ gefüllten grofsen Rohre auf 160°, bis beim Erkalten Alles erstarrt, läfst das erkaltete Rohr aufblasen

und zu seinem festen Inhalte durch Einsaugen Alkohol $\left(\Theta\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right.\right)_4$ *), treten, und erhitzt nach neuem Zuschmelzen das Rohr von Neuem auf 160°. Nach kurzem Erhitzen ist die Zersetzung beendigt; man läfst das erkaltete Rohr aufblasen, und entfernt aus dem Inhalte durch Destillation im Wasserbade das Jodäthyl, welches man also wieder gewinnt. — Der Rückstand im Destillationsgefäfs wird zur Entfernung der phosphorigen Säure mit kohlensaurem Blei neutralisirt, und das Filtrat und Waschwasser, welche nun im Wesentlichen nur noch Triäthylphosphinoxyd enthalten, erst auf dem Wasserbade, dann im luftverdünnten Raume concentrirt. Die so concentrirte Flüssigkeit giebt bei der Destillation, nachdem zuerst das Wasser übergegangen ist, völlig reines und schön krystallinisches Triäthylphosphinoxyd in reichlicher Menge.

Das so erhaltene Triäthylphosphinoxyd besafs die von Hofmann beobachteten physikalischen Eigenschaften. Ich habe versucht, dasselbe durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure zu analysiren, fand aber, dafs es dabei so schwierig zersetzt wird, dafs der Versuch nicht mehr zweckmäfsig ist. Beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht auf 170° bleibt beinahe alles Triäthylphosphinoxyd unzersetzt, und nur Spuren von Phosphorsäure und Kohlensäure wurden gebildet. Die Analyse dieses Körpers durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit jodsaurem Silber und Schwefelsäurehydrat habe ich schon früher **) mitgetheilt.

---

*) Ein grofser Ueberschufs von Alkohol ist zu vermeiden, da sonst phosphorigsaure Aether entstehen können.

**) Diese Annalen CXXXVI, 137.

Ueber Phosphorsäure-Aether;

von *Demselben.*

Im Anschlufs an meine Untersuchung über die Sulfophosphorsäuren *) habe ich zur Nachweisung der Aehnlichkeit der Alkohole und Mercaptane die Einwirkung von wasserfreiem Alkohol auf Phosphorsäure-Anhydrid untersucht, und fand, dafs sie im Wesentlichen nach folgender Gleichung stattfinde :

$$P_2\Theta_5 + \left(\Theta\begin{Bmatrix}\mathrm{G_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix}\right)_5 = \Theta_3\begin{Bmatrix}\mathrm{P\Theta}\\ \mathrm{(G_2H_5)_3}\end{Bmatrix} + \Theta_3\begin{Bmatrix}\mathrm{P\Theta}\\ \mathrm{(G_2H_5)_2H}\end{Bmatrix} + (\Theta H_2)_2.$$

Die Nachweisung des neutralen phosphorsauren Aethyls geschah, indem das viel überschüssige Phosphorsäure enthaltende Product im Oelbade auf 160° erhitzt wurde, wobei, indem das Thermometer im Dampf 138 bis 143° zeigte, neutrales phosphorsaures Aethyl überdestillirte; letzteres wurde erkannt an der Eigenschaft, beim Vermischen mit Wasser eine Lösung von Diäthylphosphorsäure zu liefern, und an der Uebereinstimmung seines (scheinbaren) Siedepunktes mit den Angaben darüber.

Nachdem sich diese letzteren durch die Bestimmung des Siedepunktes des neutralen phosphorsauren Aethyls von Limpricht **), er fand 215°, als falsch herausgestellt haben, hielt ich für nöthig, meinen Versuch zu wiederholen. Ich erhielt das gleiche Resultat; nur fand ich leicht, dafs das erhaltene phosphorsaure Aethyl noch viel Alkohol beigemengt enthalte.

Der Versuch läfst sich zweckmäfsig abändern, indem man wasserfreie Phosphorsäure im gut verschliefsbaren Gefäfse mit ihrem 3-4 fachen Volum wasser- und alkoholfreien

---

*) Diese Annalen CXIX, 289.

**) Daselbst CXXXIV, 347.

Aether übergiefst. Darin löst sich die Säure weder auf, noch findet selbst nach mehreren Tagen eine bemerkbare Einwirkung statt; setzt man aber eine für die ganze Menge Phosphorsäure nur etwa halb genügende Menge wasserfreien Alkohol hinzu, so bildet sich sehr rasch nach obiger Gleichung neutrales phosphorsaures Aethyl und Diäthylphosphorsäure, welche beide in dem Aether gelöst werden, während die übrige Phosphorsäure mit dem gebildeten Wasser eine zähe, in Aether fast unlösliche Masse bildet. Giebt man nun die Diäthylphosphorsäure verloren, so erhält man durch Destillation der nach Entfernung des Aethers restirenden Flüssigkeit, bis Gasentwickelung eintritt, reichliche Mengen phosphorsauren Aethyls.

Eine Bestimmung des Siedepunktes gab dasselbe Resultat wie Limpricht fand; dagegen kann ich dessen Angabe, der Aether werde durch Wasser sehr langsam zersetzt, nicht bestätigen. Mischt man den reinen Aether in der Kälte mit Wasser, so reagirt die Lösung sofort stark sauer, und liefert unmittelbar nach ihrer Darstellung durch Neutralisation mit kohlensaurem Blei diäthylphosphorsaures Blei in sehr reichlicher Menge. Limpricht prüfte nur auf Phosphorsäure, die sich allerdings nicht bildet.

Ueber das Verhalten des dreifach-gechlorten Benzols zu einigen Agentien;

von *C. Lesimple.*

Läfst man Chlor im Sonnenlichte auf Benzol einwirken, so erhält man bekanntlich die von Mitscherlich entdeckte Verbindung $C_{12}H_3Cl_3, 3\,HCl$. Da jedoch die Einwirkung lang-

sam und unter ziemlichem Verluste vor sich geht, auch Sonnenlicht nicht immer zu Gebote steht, so versuchte ich, das Chlor auf dampfförmiges Benzol einwirken zu lassen, indem durch den Tubus einer Retorte, die mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlers verbunden war, unter Erhitzung der Retorte ein starker Strom trockenes Chlorgas geleitet wurde. Auf diese Weise erhielt ich nach einigen Stunden eine reichliche Krystallisation der genannten Verbindung. Dieselbe setzt sich mit alkoholischer Kalilauge, unter starker Wärmeentwickelung, sehr leicht in Chlorkalium und dreifach-gechlortes Benzol um. Letzterer Körper, ein schweres, in Wasser untersinkendes Oel, hat seinen Siedepunkt bei 210° C.

Kocht man diesen Körper anhaltend mit rauchender Salpetersäure, bis keine Oeltropfen mehr sichtbar sind und Alles aufgelöst ist, so erhält man beim Erkalten oder beim Versetzen mit Wasser eine Nitroverbindung, welche sich anfangs am Boden als ein dickes Oel abscheidet, aber bei längerem Stehen zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. Die Erstarrung findet sofort statt, wenn man den Körper sehr stark mit Wasser schüttelt. Zur Reinigung wurde diese letztere Manipulation mehrere Male wiederholt, hiernach mit schwacher Kalilauge und schliefslich mit Wasser geschüttelt. Die erhaltene Krystallmasse wurde dann aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem dieselbe sofort durch die ganze Flüssigkeit in einem Gewebe von feinen farblosen Krystallnädelchen anschofs.

I. 0,50 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,578 Kohlensäure und 0,047 Wasser.

II. 0,807 Grm. Substanz gaben 0,714 Platinsalmiak = 0,0507 Grm. Stickstoff.

III. 1,0165 Grm. Substanz mit Kalk geglüht gaben 1,945 Chlorsilber = 0,480 Chlor.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	31,7	31,52
H_2	2	0,88	1,04
N	14	6,19	6,2
Cl_3	106,38	47,8	47,0
O_4	32	13,43	—

Die aus der Analyse berechnete Formel $C_{12}H_2(NO_4)Cl_3$ läfst die Verbindung als einen neuen Körper, als „Trichlornitrobenzol" erscheinen, welche Bildung nach der nachstehenden Gleichung veranschaulicht werden kann :

$$C_{12}H_3Cl_3 + HO . NO_5 = C_{12}H_2(NO_4)Cl_3 + 2 HO.$$

Das nitrirte dreifach-gechlorte Benzol krystallisirt mit aufserordentlicher Leichtigkeit, und schmilzt schon unterhalb der Temperatur des kochenden Wassers. Es siedet bei $273^0,5$ C. und destillirt fast unzersetzt über. In Wasser ist dasselbe unlöslich, schwerlöslich in kaltem Weingeist, hingegen leicht in Aether, heifsem Weingeist und Benzol. Wässerige Kalilauge läfst den Körper unverändert; weingeistige Kalilauge und Schwefelammonium lösen denselben mit rother Farbe unter Zersetzung auf, welche Producte noch nicht näher untersucht wurden.

Da möglicherweise derselbe Körper aus Nitrobenzol nach der Gleichung :

$$C_{12}H_5(NO_4) + 6 Cl = C_{12}H_2Cl_3(NO_4) + 3 HCl$$

resultiren konnte, so wurde die Einwirkung von Chlor sowohl auf kaltes als dampfförmiges Nitrobenzol versucht, wobei jedoch keine bemerkenswerthe Reaction stattfand.

Weitere Versuche, das Trichlorbenzol in die Gruppe NH_3 einzuführen, wurden angestellt, indem dasselbe mehrere Stunden mit einer alkoholischen Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren bei 120^0 erhitzt wurde. Es fand jedoch gegen alle Erwartung, auf diese Weise Dichloranilin zu erhalten, keine Einwirkung statt. Mit Schwefelammonium in gleicher Weise behandelt schien es ebenfalls keine Veränderung zu erleiden.

Cöln, im Juni 1865.

Ueber Trichloranilin;

von *Demselben.*

Anschliefsend an vorstehende kleine Mittheilung über Trichlornitrobenzol erlaube ich mir hinzuzufügen, dafs dieser Körper ein sehr brauchbares Material zur Bereitung von Trichloranilin abzugeben schien, wenn derselbe der Einwirkung reducirender Agentien ausgesetzt würde. Da dieses indifferente Chlorsubstitutionsproduct des Anilins meines Wissens bis jetzt hauptsächlich aus dem Indigo und nur in sehr geringer Menge auf umständliche Weise aus den Derivaten des Phenyls erhalten wurde, so stellte ich folgenden Versuch an.

Trichlornitrobenzol wurde mit einer hinreichenden Portion Salzsäure, Zinn und Alkohol in einem Kolben so lange erhitzt, bis Alles aufgelöst war. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich nadelförmige Krystalle ab; die erstere wurde mit Wasser verdünnt, worauf sie sich, unter Abscheidung eines weifsen krystallinischen Niederschlags, aus feinen Nädelchen bestehend, trübte. Um die letzteren zu sammeln verfährt man am Besten auf die Weise, dafs man das Ganze zum Kochen erhitzt, wodurch die Kryställchen schmelzen. Nach dem Erkalten löst man die strahlig-krystallinische Masse sammt den schon gewonnenen Krystallen in kaltem Alkohol, leitet zur Abscheidung des noch anhängenden Zinnsalzes Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, filtrirt ab, dampft ein und läfst krystallisiren.

I. 0,3765 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben 0,508 CO_2 = 0,1371 C und 0,075 HO = 0,00833 H.

II. 0,4235 desgl. lieferten 0,566 CO_2 = 0,1545 C und 0,0825 HO = 0,00916 H.

III. 0,8195 Grm. Substanz mit Kalk geglüht gaben 1,804 Chlorsilber = 0,4461 Cl.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C_{12}	72	36,6	36,4	36,4	—
H_4	4	2,1	2,2	2,4	—
N	14	7,1	—	—	—
Cl_3	106,5	54,1	—	—	54,4
	196,5.				

Die berechnete Formel $C_{12}H_4Cl_3N$ entspricht der Zusammensetzung des Trichloranilins, welche Bildung nach dem Schema:

$$C_{12}H_2(NO_4)Cl_3 + 6H = C_{12}H_4Cl_3N + 4HO$$

vor sich geht.

Der Körper besitzt gleich dem von Hofmann beschriebenen Chloranilin ein aufserordentliches Krystallisationsvermögen, und erhält man denselben meistens in farblosen langen Nadeln von ziemlichem Glanze. Wasser löst denselben bei gewöhnlicher Temperatur nur unbedeutend, stärker beim Erwärmen, während Alkohol, Aether und Benzol ihn in ziemlicher Menge aufnehmen. Nicht zu stark verdünnte Mineralsäuren lösen denselben in der Wärme, desgleichen concentrirte Kali- oder Natronlauge; concentrirte Schwefelsäure, welche ihn in der Kälte mit schwach rosenrother Farbe löst, wirkt selbst bei Siedhitze derselben nicht darauf ein, und es scheint, dafs man denselben unzersetzt davon abdestilliren kann.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 96,5° C., während der Erstarrungspunkt um 10° tiefer lag. Der Körper destillirt in der Nähe von 270° über, wobei sich nur wenig davon zersetzt. Genau konnte ich den Siedepunkt wegen Mangel an Material nicht bestimmen. Der Körper verflüchtigt sich indessen, wie diefs auch Hofmann angiebt, schon mit den Wasserdämpfen. — Das Trichloranilin besitzt einen höchst unangenehmen Geruch, welcher den Händen sehr fest anhaftet.

Chlorkalk in wässeriger Lösung bringt damit einen zinnoberrothen Farbstoff hervor, desgleichen Chromsäure. Uebergiefst man einige Kryställchen mit Vitriolöl und setzt einige

Tropfen concentrirte Salpetersäure zu, so nimmt die Flüssigkeit alsbald eine tiefblau violette Färbung an, welche beim Erwärmen oder auf Zusatz von Wasser wieder sofort in Rothgelb übergeht. Anilin zeigt unter gleichen Umständen eine rothe Färbung. Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt resultirt Chloranil. Leitet man den Dampf desselben über glühenden Aetzkalk, so gehen unter Entbindung von Ammoniak Oeltröpfchen über, welche mit Chlorkalklösung die characteristische Reaction des Anilins geben; der Rückstand enthält Chlorcalcium und kohlige Theile, vielleicht nach der Gleichung :

$$4\,C_{12}H_4Cl_3N + 12\,CaO = C_{12}H_7N + 3\,H_3N + 30\,C + 12\,CaCl + 6\,CO_2.$$

Cöln, im Juli 1865.

Untersuchungen über den Cyansäure-Aether;
von *H. Gal* *).

Die Analogie in der Einwirkung der Alkalien und der Wasserstoffsäuren auf zusammengesetzte Aether **) liefs Gal vermuthen, dafs bei Einwirkung von wasserfreier Chlorwasserstoffsäure auf cyansaures Aethyl Aethylamin neben Chlorkohlenoxyd entstehen könne :

$$C_4H_5O,\ C_2NO + 2\,HO = C_4H_5H_2N + C_2O_4;$$
$$C_4H_5O,\ C_2NO + 2\,HCl = C_4H_5H_2N + C_2O_2Cl_2.$$

Aber der Versuch ergab ein anderes Resultat : directe Vereinigung des cyansauren Aethyls mit dem Chlorwasserstoff zu einer bei 108 bis 112° siedenden flüssigen Verbindung $C_4H_5O,\ C_2NO,\ HCl$ ***), welche durch Wasser unter

---

*) Im Auszug aus Compt. rend. LXI, 527.

**) Vgl. diese Annalen CXXXV, 114.

***) Diese Verbindung, ihre Bildung durch directe Vereinigung von cyansaurem Aethyl und Chlorwasserstoff und ihre Zersetzung durch Wasser waren bereits 1859 (diese Annalen CIX, 101) durch Habich und Limpricht untersucht. *D. R.*

Kohlens
amin u
cyansau
ser sich
und 12
der Ch
Verbind
Röhren
säure fr

Cl
Natrium
mere,
s. g. C
Kali zu
zu cyan
von wa
wird da
und da
andern
hitzen
äthyl,
des Chl
mäfs de

3 (

Bro
in ganz
— Das
Verhalt
und das
läfst Cl
cyan au

liche C

Einwirk
sich bil

Formel

*) Di

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVII. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über aromatische Verbindungen;

von *Aug. Kekulé.*

(Hierzu Tafel II.)

I. Ueber die Constitution der aromatischen Verbindungen.

Vor einiger Zeit habe ich, an einem anderen Ort *), eine auf die Atomigkeit der Elemente begründete Hypothese über die Constitution der aromatischen Verbindungen mitgetheilt. Seitdem haben sowohl eigene Versuche, als Untersuchungen Anderer, diese Hypothese insoweit bestätigt, dafs ihr jetzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit wohl nicht mehr abgesprochen werden kann, und ich halte es daher für geeignet, sie hier nochmals ihrem Hauptinhalte nach zusammenzustellen. Es scheint mir diefs aufserdem noch defshalb zweckmäfsig, weil alle Versuche, die mich in der letzten Zeit beschäftigt haben und von welchen ich einige in den nachfolgenden Abschnitten mittheilen will, durch diese theoretischen Ansichten veranlafst und zum Zweck der experimentellen Prüfung dieser Ansichten ausgeführt worden sind.

*) Société chimique de Paris, 27. Jan. 1865. (Bulletin de la soc. chim. 1865, I, 98).

Die Theorie der Atomigkeit der Elemente und ganz besonders die Erkenntnifs des Kohlenstoffs als vieratomiges Element haben es in den letzten Jahren möglich gemacht, die atomistische Constitution sehr vieler Kohlenstoffverbindungen, und namentlich aller derjenigen, die ich als „Fettkörper" bezeichnet habe, in ziemlich befriedigender Weise zu erklären. Man hat es bis jetzt, so weit ich weifs, nicht versucht, dieselben Ansichten auf die aromatischen Verbindungen anzuwenden. Ich hatte zwar schon früher, als ich vor jetzt sieben Jahren meine Ansichten über die vieratomige Natur des Kohlenstoffs ausführlicher entwickelte, in einer Anmerkung *) angedeutet, dafs ich mir schon damals eine Ansicht über diesen Gegenstand gebildet hatte, aber ich hatte es nicht für geeignet gehalten, diese Ansicht ausführlicher zu entwickeln. Die meisten Chemiker, die seitdem über theoretische Fragen geschrieben haben, lassen diesen Gegenstand unberührt; einige erklären geradezu, die Zusammensetzung der aromatischen Verbindungen könne nicht aus der Theorie der Atomigkeit hergeleitet werden; andere nehmen die Existenz einer, aus sechs Atomen Kohlenstoff gebildeten, sechsatomigen Gruppe an, aber sie suchen weder von der Verbindungsweise dieser Kohlenstoffatome, noch von dem Umstand Rechenschaft zu geben, dafs diese Gruppe sechs einatomige Atome zu binden vermag **).

---

*) Diese Annalen CVI, 156.

**) Einzelne Chemiker scheinen der Ansicht zuzuneigen, das Benzol und die mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe leiteten sich aus den in die Klasse der Fettkörper gehörigen Kohlenwasserstoffen durch einfachen Austritt von Wasserstoff und dadurch veranlafstes Zusammenschieben der Kohlenstoffatome her. Ich kann diese Ansicht nicht theilen; ich glaube vielmehr, dafs ein Kohlenwasserstoff von der Formel Ɵ_6H_6, der sich vielleicht aus Ɵ_6H_{12} durch Wasserstoffentziehung wird darstellen lassen, oder der vielleicht durch die unter Austritt von Wasserstoff erfolgende Ver-

Ich will die Gründe hier nicht erörtern, die mich bisher davon abhielten, meine Ansichten der Oeffentlichkeit zu übergeben; was mich jetzt zur Veröffentlichung antreibt, ist der Umstand, dafs sich in letzter Zeit viele Chemiker der Untersuchung aromatischer Substanzen zugewandt haben. Vielleicht können meine Ansichten und die aus ihnen sich herleitenden Consequenzen bei manchen Untersuchungen zweckmäfsige Fingerzeige abgeben; jedenfalls mufs das Zusammenwirken Vieler bald zeigen, ob sie thatsächlich begründet sind oder nicht, und ich setze die Wissenschaft nicht mehr, wie diefs bei vorzeitiger Veröffentlichung hätte der Fall sein können, der Gefahr aus, eine Hypothese in sie einzuführen, die sich ihrer eleganten Form wegen vielleicht Eingang verschafft hätte und die sich länger hätte erhalten können, als sie ihrem inneren Werth nach verdient.

Man wird die im Folgenden gegebene Zusammenstellung jedenfalls in mancher Beziehung unvollständig finden; ich glaube indefs, im Interesse des Lesers, mich darauf beschränken zu müssen, nur die Grundzüge dieser Theorie hier mitzutheilen, und ich werde namentlich in Aufzählung von Beispielen möglichst kurz sein. Ich überlasse es also gerne Anderen, diese Ansichten auf alle die Fälle anzuwenden,

---

einigung von 2 Moleculen $Ɵ_8H_8$ oder $Ɵ_8H_4$ wird dargestellt werden können, mit dem Benzol nur isomer, aber nicht identisch sein wird. Ich will zwar die Möglichkeit einer solchen Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus in die Klasse der Fettkörper gehörigen Verbindungen nicht bestreiten, aber ich glaube, es wird ein eigenthümliches Zusammentreffen von Umständen, oder eine ganz besonders scharfsinnig gewählte Reaction dazu nöthig sein, wenn gerade die Verdichtung der Kohlenstoffatome hervorgebracht werden soll, welche die aromatischen Verbindungen oder den ihnen gemeinsamen Kern characterisirt.

Ich erinnere hier daran, dafs das mit dem Cumol isomere Mesitylen bei Oxydation keine aromatische Verbindung liefert, wie diefs die Versuche von Fittig von Neuem bestätigt haben.

welche für sie gerade specielles Interesse haben; aber ich darf mir wohl die Bemerkung erlauben, dafs ich, gelegentlich der Ausarbeitung des betreffenden Capitels für mein Lehrbuch, diese Ansichten bereits auf alle aromatischen Substanzen angewandt habe.

Wenn man sich von der atomistischen Constitution der aromatischen Verbindungen Rechenschaft geben will, so mufs man zunächst wesentlich den folgenden Thatsachen Rechnung tragen :

1) Alle aromatische Verbindungen, selbst die einfachsten, sind an Kohlenstoff verhältnifsmäfsig reicher, als analoge Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper.

2) Unter den aromatischen Verbindungen giebt es, ebenso wie unter den Fettkörpern, zahlreiche homologe Substanzen; d. h. solche, deren Zusammensetzungsdifferenz ausgedrückt werden kann durch : n . $ЄH_2$.

3) Die einfachsten aromatischen Verbindungen enthalten mindestens sechs Atome Kohlenstoff.

4) Alle Umwandlungsproducte aromatischer Substanzen zeigen eine gewisse Familienähnlichkeit, sie gehören sämmtlich der Gruppe der „aromatischen Verbindungen" an. Bei tiefer eingreifenden Reactionen wird zwar häufig ein Theil des Kohlenstoffs eliminirt, aber das Hauptproduct enthält mindestens sechs Atome Kohlenstoff (Benzol, Chinon, Chloranil, Carbolsäure, Oxyphensäure, Pikrinsäure u. s. w.). Die Zersetzung hält bei Bildung dieser Producte ein, wenn nicht vollständige Zerstörung der organischen Gruppe eintritt.

Diese Thatsachen berechtigen offenbar zu dem Schlufs, dafs in allen aromatischen Substanzen eine und dieselbe Atomgruppe, oder, wenn man will, ein gemeinschaftlicher Kern enthalten ist, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht. Innerhalb dieses Kerns sind die Kohlenstoffatome gewisser-

mafsen in engerer Verbindung oder in dichterer Aneinanderlagerung. An diesen Kern können sich dann weitere Kohlenstoffatome anlagern, und zwar in derselben Weise und nach denselben Gesetzen, wie diefs bei den Fettkörpern der Fall ist.

Man mufs sich also zunächst von der atomistischen Constitution dieses Kernes Rechenschaft geben. Dies gelingt nun sehr leicht durch folgende Hypothese, die sich in so einfacher Weise aus der jetzt allgemein angenommenen Ansicht, der Kohlenstoff sei vieratomig, herleitet, dafs eine ausführlichere Entwickelung kaum nöthig ist.

Wenn sich mehrere Kohlenstoffatome mit einander verbinden, so kann diefs zunächst so geschehen, dafs sich je *eine* Verwandtschaftseinheit des einen Atoms gegen *eine* Verwandtschaftseinheit des benachbarten Atoms bindet. So erklärt sich, wie ich früher gezeigt habe, die Homologie und überhaupt die Constitution aller Fettkörper.

Man kann nun weiter annehmen, dafs sich mehrere Kohlenstoffatome so aneinanderreihen, dafs sie sich stets durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden; man kann ferner annehmen, die Bindung erfolge *abwechselnd* durch je *eine* und durch je *zwei* Verwandtschaftseinheiten. Die erste und die letzte der erwähnten Ansichten könnten etwa durch die folgenden Perioden ausgedrückt werden :

$^1/_1$, $^1/_1$, $^1/_1$, $^1/_1$ u. s. w.
$^1/_1$, $^2/_2$, $^1/_1$, $^2/_2$ u. s. w.

Das erste Symmetriegesetz der Aneinanderreihung der Kohlenstoffatome erklärt, wie eben erwähnt, die Constitution der Fettkörper; das zweite führt zur Erklärung der Constitution der aromatischen Substanzen, oder wenigstens des Kernes, der allen diesen Substanzen gemeinsam ist.

Nimmt man nämlich an : *sechs* Kohlenstoffatome seien nach diesem Symmetriegesetz aneinandergereiht, so erhält man eine Gruppe, die, wenn man sie als *offene Kette* betrachtet,

noch *acht* nicht gesättigte Verwandtschaftseinheiten enthält (Tafel II, Fig. 1). Macht man dann die weitere Annahme, die zwei Kohlenstoffatome, welche die Kette schliefsen, seien untereinander durch je eine Verwandtschaftseinheit gebunden, so hat man eine *geschlossene Kette* *) (einen symmetrischen Ring), die noch *sechs* freie Verwandtschaftseinheiten enthält (Tafel II, Fig. 2) **).

Von dieser *geschlossenen Kette* nun leiten sich alle die Substanzen ab, die man gewöhnlich als „aromatische Verbindungen" bezeichnet. Die *offene Kette* findet sich im Chinon, im Chloranil und den wenigen Substanzen, die zu beiden in

---

*) In der Gruppe der Fettkörper könnte man die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe als geschlossene Ketten betrachten. Es würde so verständlich, dafs das Aethylen das Anfangsglied dieser Reihe ist und dafs der Kohlenwasserstoff $ЄH_2$ (Methylen) nicht existirt; denn es läfst sich nicht verstehen, dafs zwei Affinitäten, die demselben Kohlenstoffatom angehören, sich miteinander sollten verbinden können.

**) Um die hier entwickelten Ansichten verständlicher zu machen, als es durch Worte allein geschehen kann, habe ich für viele der hier erwähnten Substanzen „graphische Formeln" auf Tafel II zusammengestellt. Die Ideen, welche durch diese Formeln ausgedrückt werden sollen, sind jetzt so weit bekannt, dafs ich sie nicht nochmals zu erörtern brauche. Ich habe dieselbe Form graphischer Formeln beibehalten, deren ich mich 1859 bediente, als ich zum erstenmal meine Ansichten über die atomistische Constitution der Molecule ausführlicher entwickelte. Diese Form ist mit kaum bemerkenswerthen Veränderungen von Wurtz angenommen worden (Leçons de philosophie chimique); sie scheint mir vor den neuerdings von Loschmidt und von Crum Brown vorgeschlagenen Modificationen gewisse Vorzüge darzubieten. Zum Verständnifs der Tabelle mufs ich nur bemerken, dafs ich die geschlossene Kette $Є_6A_6$ in horizontaler Linie, also offen, dargestellt habe; die an den Endaffinitäten gezeichneten Striche deuten die Verwandtschaftseinheiten an, welche in gegenseitiger Bindung anzunehmen sind. Die Punkte der Formeln 1, 2 und 31, 32 bezeichnen noch ungesättigte Verwandtschaftseinheiten.

naher Beziehung stehen. Ich lasse diese Körper hier ohne weitere Berücksichtigung; sie sind verhältnifsmäfsig leicht zu deuten. Man sieht, dafs sie zu den aromatischen Substanzen in naher Beziehung stehen, dafs sie aber doch nicht eigentlich der Gruppe der aromatischen Substanzen zugezählt werden können.

In allen aromatischen Substanzen kann also ein gemeinschaftlicher Kern angenommen werden; es ist diefs die geschlossene Kette : $Ɵ_6A_6$ (worin A eine nicht gesättigte Affinität oder Verwandtschaftseinheit bezeichnet).

Die sechs Verwandtschaftseinheiten dieses Kerns können durch sechs einatomige Elemente gesättigt werden. Sie können sich ferner, alle oder wenigstens zum Theil, durch je eine Affinität mehratomiger Elemente sättigen; diese letzteren müssen aber dann nothwendigerweise andere Atome mit in die Verbindung einführen, und so eine oder mehrere *Seitenketten* erzeugen, welche sich ihrerseits durch Anlagerung anderer Atome noch verlängern können.

Ein Sättigen zweier Verwandtschaftseinheiten des Kerns durch ein Atom eines zweiatomigen Elements, oder ein Sättigen dreier Verwandtschaftseinheiten durch ein Atom eines dreiatomigen Elements ist der Theorie nach nicht möglich. Verbindungen von der Molecularformel : $Ɵ_6H_4Ɵ$, $Ɵ_6H_4S$, $Ɵ_6H_3N$ sind also nicht denkbar; wenn Körper von dieser Zusammensetzung existiren, und wenn die Theorie richtig ist, so müssen die Formeln der beiden ersten verdoppelt, die der dritten verdreifacht werden *).

---

*) Ich erinnere übrigens an die Verbindung: $Ɵ_6H_4Ɵ$, welche Limpricht neben Phenol bei trockener Destillation des Salicylsäureanhydrids erhielt. Die Molecularformel dieser Substanz ist offenbar :

Die Constitution sämmtlicher aromatischen Substanzen ergiebt sich nun leicht, wenn man die verschiedenen Arten der Sättigung der sechs Verwandtschaftseinheiten des Kerns C_6A_6 näher ins Auge fafst.

I. *Einatomige Elemente.*

Wenn die sechs Verwandtschaftseinheiten des Kerns durch Wasserstoff gesättigt sind, so hat man das Benzol. In ihm kann der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden (Taf. II, Fig. 3, 4 u. 5).

Nimmt man vorläufig an, die sechs Wasserstoffatome des Benzols, oder die Plätze des Kerns C_6A_6, welche im Benzol durch Wasserstoff eingenommen werden, seien gleichwerthig *) (eine Annahme, die im folgenden Abschnitt dieser Mittheilungen näher besprochen werden soll), so ist, der Theorie nach, für das Monochlorbenzol und für das Pentachlorbenzol nur *eine* Modification möglich; das Bi-, Tri- und Tetrachlorbenzol dagegen können in verschiedenen (in drei) isomeren Modificationen existiren.

In diesen Substitutionsproducten befindet sich das Chlor in sehr inniger Verbindung mit dem Kohlenstoff, es ist so zu sagen von Kohlenstoff umgeben; diefs erklärt die bemerkenswerthe Beständigkeit dieser Verbindungen, die durch neue, im zweiten Abschnitt dieser Mittheilungen besprochene Versuche über Jodbenzol nochmals bestätigt worden ist.

II. *Zweiatomige Elemente.*

Wenn sich Sauerstoff (oder ein anderes zweiatomiges Element) an den Kohlenstoffkern C_6 anlagert, so wird jedes

---

$$C_{12}H_8O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}\right\} OO.$$

Ihre Bildung erklärt sich wohl durch die Gleichung:

$$2\,C_{14}H_{10}O_5 = C_{12}H_8O_2 + 2\,C_6H_6O + 2\,CO_2 + 2\,CO.$$

*) Dieselbe Annahme ist der Einfachheit wegen bei allen folgenden Betrachtungen beibehalten.

Sauerstoffatom nur durch eine seiner beiden Verwandtschaftseinheiten gebunden, es mufs also mindestens noch ein einatomiges Element, z. B. Wasserstoff, mit in die Verbindung einführen. Man hat so : (Tafel II, Fig. 6, 7 u. 8) :

$\bar{C}_6H_5(\bar{O}H)$	$\bar{C}_6H_4(\bar{O}H)_2$	$\bar{C}_6H_3(\bar{O}H)_3$
Phenol	Oxyphensäure	Pyrogallussäure.

Diese Substanzen können also als Substitutionsproducte des Benzols angesehen werden; als Benzol, in welchem Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt ist. Man könnte sie andererseits dem einfachen, verdoppelten und verdreifachten Wassertyp zurechnen und durch typische Formeln darstellen :

$$\left.\begin{matrix}\bar{C}_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\bar{O} \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\bar{C}_6H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}\bar{O}_2 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\bar{C}_6H_3}\\H_3\end{matrix}\right\}\bar{O}_3$$

Man sieht indessen leicht, dafs zwischen diesen Substanzen und den wahren Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper genau derselbe Unterschied stattfinden mufs, wie zwischen den Chlor- oder Bromsubstitutionsproducten des Benzols und den Chloriden oder Bromiden der Alkoholradicale *); und man kann sich kaum darüber wundern, dafs die „Phenole“ (und ihre Aetherarten) eine weit gröfsere Beständigkeit zeigen, als die wahren Alkohole.

Durch Einwirkung geeigneter Reagentien (PCl_5, PBr_5) kann die Gruppe $\bar{O}H$ durch Chlor oder Brom ersetzt werden; aus dem Phenol erhält man Körper, welche bei typischer Betrachtung als Phenylchlorid und Phenylbromid angesehen werden können; sie sind identisch mit den aus Benzol durch Substitution entstehenden Derivaten : Monochlorbenzol und Monobrombenzol.

Wie in dem Benzol selbst, so kann auch in seinem Hydroxylderivat, dem Phenol, der direct an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod vertreten

---

*) Vgl. auch die Anmerkung **) auf S. 138.

werden. Diese Substitutionsproducte zeigen noch bis zu einem gewissen Grade die für die Substitutionsproducte des Benzols characteristische Beständigkeit; das Monobromphenol und das Monojodphenol können indefs, wie Dr. Körner*) gefunden hat, in Oxyphensäure übergeführt werden**). Behandelt man die Bromsubstitutionsproducte des Phenols mit Bromphosphor, so entstehen Bromsubstitutionsproducte des Benzols (Dr. Körner; Dr. Mayer)***).

---

*) Vgl. Dr. Körner's Abhandlung in diesem Hefte der Annalen.

**) Die mehr oder weniger grofse Beständigkeit der chlor- oder bromhaltigen Kohlenstoffverbindungen wird wesentlich, aber nicht ausschliefslich, bedingt durch die Stellung, welche das Chlor in Bezug auf die Kohlenstoffatome einnimmt. Ist das Chlor nur indirect an Kohlenstoff gebunden, so ist die Verbindung ausnehmend zersetzbar (essigsaures Chlor u. s. w.); steht es dagegen mit dem Kohlenstoff in directer Verbindung, so ist die Substanz beständiger. Sie zeigt dann verhältnifsmäfsig leicht doppelte Zersetzung, wenn das Chlor durch eine die Kohlenstoffkette abschliefsende Affinität gebunden wird, wie diefs in den wahren Chloriden der Fall ist. Die Chloride der Alkoholradicale sind beständiger wie die der Säureradicale, weil in den ersteren der Wasserstoff die Anziehung der dem Chlor benachbarten Kohlenstoffatome unterstützt, während der Sauerstoff der Säureradicale diese Anziehung im Gegentheil abschwächt.

Befindet sich das Chlor so zu sagen im Inneren einer Kohlenstoffkette, also unter dem Einflufs mehrerer Kohlenstoffatome (Substitutionsproducte), so gewinnt die Verbindung an Beständigkeit, und diese Beständigkeit wird ungemein grofs, wenn sich das Chlor, wie diefs bei den Substitutionsproducten der aromatischen Substanzen und namentlich des Benzols der Fall ist, in der Anziehungssphäre einer verhältnifsmäfsig grofsen Anzahl von Kohlenstoffatomen befindet. Bei Substanzen der Art mufs sich aber der Einflufs etwa vorhandenen Sauerstoffs immer noch geltend machen, und daher kommt es wohl, dafs das Monobromphenol und das Monojodphenol in Bedingungen zersetzt werden, unter welchen das Monobrombenzol und das Monojodbenzol noch unverändert bleiben.

***) Vgl. die Abhandlungen dieser Chemiker im vorliegenden Hefte der Annalen.

III. *Dreiatomige Elemente.*

Die Constitution der vom Benzol sich ableitenden Stickstoffbasen ist leicht verständlich. Jedes an den Kohlenstoffkern sich anlagernde Stickstoffatom wird nur durch eine seiner drei Verwandtschaftseinheiten gebunden, und mufs also noch zwei Wasserstoffatome in die Verbindung einführen. Man hat (Tafel II, Fig. 9, 10 und 11) :

$\Theta_6H_5(NH_2)$	$\Theta_6H_4(NH_2)_2$	$\Theta_6H_3(NH_2)_3$
Amidobenzol (Anilin)	Diamidobenzol	Triamidobenzol.

Man sieht leicht, dafs diese Basen zum Aethylamin und Aethylendiamin in ganz derselben Beziehung stehen, wie die Chlorsubstitutionsproducte des Benzols zu den Chloriden der Alkoholradicale; und es wäre daher den Analogieen vielleicht angemessener, diese Basen nicht dem Ammoniaktypus zuzuzählen, sondern sie vielmehr als Amidosubstitutionsderivate des Benzols zu betrachten, wie diefs Griefs schon vor längerer Zeit vorgeschlagen hat. Es ist hier nicht am Platz, die Vortheile dieser Auffassung näher zu entwickeln; ich will nur erwähnen, dafs sie gewisse Eigenschaften des Anilins, die für das Aethylamin und verwandte Basen bis jetzt nicht beobachtet werden konnten, in verhältnifsmäfsig einfacher Weise deutet, wie ich diefs bei einer anderen Gelegenheit zeigen werde.

Die Nitroderivate des Benzols bieten der Erklärung eine gewisse Schwierigkeit. Man kann offenbar nicht annehmen, die Gruppe $N\Theta_2$ sei durch eine dem Sauerstoff angehörige Verwandtschaft an den Kohlenstoff gebunden; die Umwandlung der Nitroderivate in Amidoderivate widersetzt sich dieser Auffassung. Wenn man nun aufserdem nicht annehmen will, der Stickstoff sei fünfatomig, wie diefs zwar von vielen Chemikern in neuerer Zeit geschieht, wozu ich mich aber trotzdem (gestützt auf zahlreiche Argumente, die ich gele-

gentlich zusammenzustellen beabsichtige) bis jetzt nicht entschliefsen kann, so mufs man sich aufserdem noch von der Constitution der Gruppe NO_2 Rechenschaft geben. Ich mache mir davon folgende Vorstellung : wenn zwei Sauerstoffatome sich durch je eine Verwandtschaftseinheit mit dem dreiatomigen Stickstoff vereinigen, während die beiden noch übrigen Verwandtschaftseinheiten der zwei Sauerstoffatome sich unter einander binden, so entsteht eine einäquivalente Gruppe, in welcher noch eine der drei Verwandtschaftseinheiten des dreiatomigen Stickstoffs ungesättigt ist*). Dieselbe Betrachtung kann natürlich auch auf einige unorganische Stickstoffverbindungen angewandt werden, und ich leugne nicht, sie scheint mir für den Augenblick gewisse Vorzüge darzubieten.

IV. *Vieratomige Elemente.*

Diejenigen Benzolderivate, in welchen eine oder mehrere Verwandtschaftseinheiten des Kerns C_6 durch Kohlenstoff gesättigt sind, verdienen eine ausführlichere Betrachtung.

1) *Homologe des Benzols.* — Jedes Kohlenstoffatom, welches sich an den Kern C_6 anlagert, bringt drei Wasserstoffatome mit in die Verbindung. Die so entstehenden Substanzen können als Methylderivate des Benzols angesehen werden. Es sind diefs die schon seit lange aus dem Steinkohlentheer oder aus anderen Producten der trockenen Destillation abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe : Toluol, Xylol und Cumol (Tafel II, Fig. 12, 13, 14).

---

*) Die graphischen Formeln auf Tafel II, Fig. 31 und 32 drücken diese Darstellung vielleicht noch deutlicher aus. In Fig. 32 sind durch Linien (—) diejenigen Affinitäten angedeutet, die in gegenseitiger Bindung anzunehmen sind.

$C_6H_6 = C_6H_6$ Benzol

$C_7H_8 = C_6H_5(CH_3)$ Methylbenzol = Toluol

$C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzol = Xylol

$C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzol = Cumol

$C_{10}H_{14} = C_6H_2(CH_3)_4$ Tetramethylbenzol.

Die schönen Untersuchungen von Fittig lassen keinen Zweifel mehr über die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe.

Es ist einleuchtend, dafs für diese Methylderivate des Benzols dieselben Betrachtungen gültig sind, die weiter oben für die Chlorsubstitutionsproducte mitgetheilt wurden. Der Theorie nach ist nur Ein Benzol und nur Eine Modification des Methylbenzols möglich; für die drei folgenden Glieder dagegen sind je drei isomere Modificationen denkbar, deren Verschiedenheit durch die relative Stellung der Seitenketten veranlafst wird.

Eine zweite Categorie isomerer Modificationen ergiebt sich ebenfalls aus der Theorie. Es kann vorkommen, dafs die Seitenkette (Methyl) sich verlängert, indem sich an das erste Kohlenstoffatom ein zweites oder selbst mehrere anlagern. Hierher gehört z. B. das von Fittig und Tollens synthetisch dargestellte Aethylbenzol; es ist isomer mit dem Dimethylbenzol (Xylol aus Steinkohlentheer) :

$C_8H_{10} = C_6H_5(C_2H_5)$ Aethylbenzol (Tafel II, Fig. 15)

„ $= C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzol.

Hierher gehören aufserdem das Cumol aus Cuminsäure und das Cymol aus Römisch-Kümmelöl. Das erstere mufs als Propylbenzol, das zweite als Propylmethylbenzol angesehen werden *); das erstere ist mit Trimethylbenzol, das zweite mit Tetramethylbenzol isomer :

---

*) Es ergiebt sich diefs wesentlich aus folgenden Betrachtungen. Das Cumol liefert bei Oxydation Benzoësäure, es enthält also wie diese nur eine Seitenkette (vgl. Nr. 8 Oxydationsproducte, S. 152); das Cymol erzeugt bei Einwirkung oxydirender Reagen-

$Ɵ_9H_{12}$	$= Ɵ_6H_5(Ɵ_3H_7)$	Propylbenzol (Cumol aus Cuminsäure)
„	$= Ɵ_6H_3(ƟH_3)_3$	Trimethylbenzol (Cumol aus Theer)
$Ɵ_{10}H_{14}$	$= Ɵ_6H_4(Ɵ_3H_7)(ƟH_3)$	Propylmethylbenzol (Cymol)
„	$= Ɵ_6H_2(ƟH_3)_4$	Tetramethylbenzol.

---

tien entweder Toluylsäure oder Terephtalsäure, es enthält also zwei Seitenketten. Berücksichtigt man dann weiter, dafs es leicht aus Cuminaldehyd erhalten wird, und dafs in diesem, wie in der Cuminsäure, schon des Zerfallens in Kohlensäure und Cumol wegen, zwei Seitenketten anzunehmen sind, von welchen die eine Propyl ist, so kommt man zu der Ansicht, das Cymol sei Propylmethylbenzol.

Diese Ansicht findet eine weitere Stütze in den Siedepunkten, aus welchen wenigstens mit ziemlicher Sicherheit hervorgeht, dafs die betreffenden beiden Kohlenwasserstoffe nicht polymethylirte Benzole sind. Für die Siedepunkte der mit dem Benzol in verschiedener Weise homologen Kohlenwasserstoffe scheint nämlich, so weit sich diefs nach den wenigen Bestimmungen, die für sicher gehalten werden können, beurtheilen läfst, ein eigenthümliches Gesetz stattzufinden, welches leicht durch folgende Tabelle verständlich wird :

Geschlossene Kette	1 Atom Wasserstoff ersetzt	2 Atome Wasserstoff ersetzt	3 Atome Wasserstoff ersetzt
$Ɵ_6H_6$ . . . . 82° Benzol	$Ɵ_6H_5(ƟH_3)$ 111° Toluol	$Ɵ_6H_4(ƟH_3)_2$ . . . 139° Xylol	$Ɵ_6H_3(ƟH_3)_3$ 166° Cumol (aus Theer)
	$Ɵ_6H_5(Ɵ_2H_5)$ 133° Aethylbenzol (synth.)	$Ɵ_6H_4(ƟH_3)(Ɵ_2H_5)$ 159° Aethylmethylbenzol (synth.)	
	$Ɵ_6H_5(Ɵ_3H_7)$ 154° Cumol (aus Cuminsäure)	$Ɵ_6H_4(ƟH_3)(Ɵ_3H_7)$ 177° Cymol (aus Römisch-Kümmelöl)	
	$Ɵ_6H_5(Ɵ_5H_{11})$ 195° Amylbenzol (synth.)		

Diese Siedepunktsregelmäfsigkeiten lassen sich, wenn sie anders durch weitere Versuche bestätigt werden, in folgender Weise ausdrücken :

Man sieht leicht, dafs das Dimethylbenzol zum Aethylbenzol in ähnlicher Beziehung steht, wie das Dimethylamin zum Aethylamin, und man kann sich daher nicht darüber wundern, dafs beide Körper selbst in ihren physikalischen Eigenschaften, z. B. den Siedepunkten, verschieden sind.

Man sieht aufserdem, dafs die Kohlenwasserstoffe der Reihe Θ_nH_{2n-6} [oder rationeller : Θ_6H_{6-m} $(\Theta_nH_{2n+1})_m$] in zweierlei Weise mit dem Benzol homolog sein können. Die Homologie kann entweder auf Vermehrung der Seitenketten, oder auf Verlängerung einer gleichbleibenden Anzahl von Seitenketten beruhen. Ob man nun aber die durch Vermehrung der Seitenketten oder die durch Verlängerung einer Seitenkette entstehenden Derivate als die „wahren" oder „eigentlichen" Homologe des Benzols bezeichnen soll, scheint mir eine müssige Frage; sicher scheint mir nur, dafs in Bezug auf atomistische Constitution die durch Verlängerung einer Seitenkette entstehenden Kohlenwasserstoffe unter einander in derselben Beziehung stehen, wie diejenigen Substanzen aus der Klasse der Fettkörper, die man gewöhnlich als homolog bezeichnet *).

---

1) Jedes in das Benzol eintretende Methyl erhöht den Siedepunkt um etwa 28 bis 29°.

2) Verlängerung der Seitenkette um ΘH_2 bewirkt, wie bei vielen homologen Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper, eine Siedepunktserhöhung von annähernd 19°.

*) Es mag gestattet sein hier ein paar Bemerkungen über die Isomerie der Alkohole und über die wahrscheinliche Constitution der verschiedenen Arten von Pseudoalkoholen anzuknüpfen, die in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker in so hohem Grade in Anspruch genommen haben.

Für die normalen Alkohole kann man wohl kaum von der Existenz eines Alkoholradicales im anderen sprechen. Der Propylalkohol z. B. ist weder methylirter Aethylalkohol, noch äthylirter Methylalkohol, noch dimethylirter Methylalkohol. Die eine dieser Auffassungen hat genau eben so viel Berechtigung wie

---

die andere, es ist eben der normale Alkohol von 3 Atom Kohlenstoff, d. h. Tritylalkohol.

Die Theorie der Atomigkeit deutet übrigens eine Categorie von Alkoholen an, deren Constitution durch die eben benutzten Namen ausgedrückt werden könnte; es sind diefs gerade die Pseudoalkohole, deren Existenz Kolbe's Scharfsinn schon vor längerer Zeit vorausgesehen hat. Die Verschiedenheit, die zwischen der Constitution dieser Pseudoalkohole und der der normalen Alkohole stattfindet, ist wohl aus Tafel II, Fig. 27 und 28 hinlänglich verständlich.

Mit diesen Pseudoalkoholen darf übrigens eine andere Categorie isomerer Alkohole nicht verwechselt werden; die nämlich, die bei Reduction der Acetone gebildet werden und die offenbar zu den Acetonen selbst in naher Beziehung stehen (Tafel II, Fig. 29, 30).

Von beiden Arten von Pseudoalkoholen sind aufserdem die additionellen Alkohole von Wurtz zu unterscheiden. Sie gehören einer ganz anderen Gattung von Isomerie an. Ich betrachte sie, mit Wurtz, als Aneinanderlagerungen zweier Atomsysteme, die sich zwar zu einem complicirteren System vereinigen, aber dabei immer noch eine gewisse Individualität beibehalten; so, dafs die Atome im complicirteren Molecul sich nicht in ihrer wahren Gleichgewichtslage befinden, wie diefs bei den normalen Alkoholen der Fall ist.

Ganz ähnliche Isomerieen sind natürlich auch für die fetten Säuren denkbar, und es gehören hierher offenbar jene Säuren, deren merkwürdige synthetische Bildung Frankland und Duppa vor Kurzem kennen gelehrt haben.

Die Isomerie der gewöhnlichen Alkohole mit den von Kolbe angedeuteten Pseudoalkoholen, für die man gewissermafsen eine Ineinanderschachtelung der Radicale annehmen kann, hat eine grofse Aehnlichkeit mit der Isomerie der höheren Homologen des Benzols. In der homologen Reihe der gewöhnlichen Alkohole verlängert sich die Hauptkette, bei den Pseudoalkoholen dagegen legen sich andere Alkoholradicale als Seitenketten an.

Dafs auch in der Klasse der Fettkörper nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch andere mehratomige Elemente, z. B. der Sauerstoff, solche Seitenketten zu erzeugen im Stande sind, zeigen einzelne schon jetzt bekannte Substanzen von ausnahmsweiser Constitution und ausnahmsweisem Verhalten. Hierher gehört z. B. der dreibasische Ameisensäureäther. Die ihm ent-

logen Kohlenwasserstoffe *). Wenn man die Umwandlungen der aromatischen Substanzen von allgemeinem Gesichtspunkt aus zusammenfafst, so kommt man zu dem Schlufs, dafs bei allen Körpern, welche kohlenstoffhaltige Seitenketten enthalten, die meisten Metamorphosen vorzugsweise in diesen Seitenketten stattfinden. Nur die Substitutionen finden häufig in der Hauptkette statt, und die Nitrosubstitutionen scheinen sogar vorzugsweise in diesem Kern zu erfolgen.

Ich begnüge mich hier mit wenigen Bemerkungen über die Chlorderivate, und ich wähle als Beispiel die chlorhaltigen Abkömmlinge des Toluols.

---

sprechende, in isolirtem Zustand unbekannte Säure hat die Zusammensetzung des Methylglycerins, aber sie ist nicht mit dem Glycerin wahrhaft homolog; ein dreiatomiger Alkohol von 1 At. Kohlenstoff ist nicht möglich. Man mufs in ihr zwei Seitenketten von der Zusammensetzung ΘH annehmen, und man könnte sie als ein Hydroxylderivat des Methylalkohols ansehen :

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\Theta H(\Theta H)_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Methylalkohol — Dreibasische Ameisensäure.

Die folgenden Formeln drücken vielleicht in klarer Weise diese Beziehungen aus, die übrigens noch deutlicher bei graphischen Formeln hervortreten :

$$\Theta\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \ \end{matrix}\right\}\Theta\\ \Theta\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right.\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \ \end{matrix}\right\}\Theta\\ \Theta\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ H\end{matrix}\right.\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \ \end{matrix}\right\}\Theta\\ \Theta\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \ \\ H\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Sumpfgas — Methylalkohol — dreibasische Ameisensäure — Ameisensäure.

Auch der von Carius vor Kurzem beschriebene Propylphycit gehört offenbar in dieselbe Categorie von Verbindungen.

*) Ich gebe dieses Kapitel genau in derselben Form, in der ich es früher veröffentlichte. Die im vierten Abschnitt dieser Mittheilungen beschriebenen Versuche zeigen, in wie weit sich diese Betrachtungen, die lange vor Anstellung jener Versuche ausgesprochen waren, bestätigt haben.

Für das einfach-gechlorte Toluol zeigt die Theorie leicht die Existenz von zwei isomeren Modificationen. Man kann einerseits annehmen, das Chlor sei direct an den Kohlenstoff des Kerns Є_6 gebunden; man kann sich andererseits denken, es stehe mit dem Kohlenstoff der Seitenkette (Methyl) in directer Verbindung. Im ersten Fall hätte man eine Substanz, welche nothwendig die characteristische Beständigkeit zeigen mufs, die sich bei den Chlorsubstitutionsproducten des Benzols findet; die zweite Annahme dagegen führt zu einer Substanz, welche ihr Chlor mit derselben Leichtigkeit auszutauschen im Stande sein mufs, wie diefs die Chloride der gewöhnlichen Alkoholradicale thun. Man begreift also die Existenz zweier Körper von der Zusammensetzung Є_7H_7Cl. Der eine ist das Monochlortoluol; es ist beständig wie das Monochlorbenzol; die andere isomere Modification zeigt leicht doppelten Austausch, genau wie das Methylchlorid :

$\text{Є}_6H_4Cl(\text{Є}H_3)$	$\text{Є}_6H_5(\text{Є}H_2Cl)$
Chlortoluol	Benzylchlorid.

Die letztere Modification mufs sich natürlich bei geeigneten Metamorphosen des Benzylalkohols erzeugen; sie kann möglicherweise auch durch Einwirkung von Chlor auf Toluol entstehen. Die erste beständige Modification kann ebenfalls durch substituirende Einwirkung von Chlor auf Toluol gebildet werden; sie wird sich aufserdem aus Cressol durch Behandlung mit Phosphorsuperchlorid darstellen lassen.

Das Benzylchlorid mufs sich, weil es das Chlor in der Seitenkette enthält, wie phenylirtes Methylchlorid verhalten, und es erzeugt in der That bei Einwirkung von Ammoniak drei Basen, von welchen die erste, das Benzylamin, isomer ist mit dem Toluidin. Die Isomerie dieser beiden Basen ist leicht verständlich : in dem Toluidin (Amidotoluol, Methylamidobenzol) befindet sich der Stickstoff in directer Verbindung mit dem Kohlenstoff des Kerns; im Benzylamin (Phenyl-

methylamin) dagegen steht er mit dem Kohlenstoff der Seitenkette in Verbindung.

Ich will noch erwähnen, dafs die Theorie aufserdem noch die Existenz anderer isomerer Modificationen des einfachgechlorten Toluols andeutet (das Chlor kann entweder in der Seitenkette an anderer Stelle, oder es kann in Bezug auf die Seitenkette anders gestellt sein). Ich mufs aufserdem beifügen, dafs die beiden erwähnten Modificationen des einfachgechlorten Toluols, wie überhaupt alle ähnliche Körper, während der Reaction eine Umlagerung der Atome innerhalb des Moleculs erleiden können, so dafs sich also eine gegebene Substanz in gewissen Reactionsbedingungen genau so verhalten kann, wie es ein mit ihr isomerer Körper thun würde.

3) *Homologe des Phenols u. s. w.* — Es ist kaum nöthig diese Homologieen hier näher zu erörtern, sie sind genau derselben Ordnung wie die Homologieen der Kohlenwasserstoffe $ЄnH_{2n-6}$. Das Cressol z. B. steht zum Phenol genau in derselben Beziehung wie das Toluol zum Benzol; es ist Methylphenol :

$Є_6H_6$	Benzol;	$Є_6H_5(ӨH)$	Phenol
$Є_6H_5(ЄH_3)$	Methylbenzol (Toluol);	$Є_6H_4(ЄH_3)(ӨH)$	Methylphenol (Cressol).

Für das nächstfolgende Glied aus der homologen Reihe der Phenole sind verschiedene Modificationen möglich. Die Theorie deutet die Existenz eines Aethylphenols und eines mit ihm isomeren Dimethylphenols an :

$$Є_6H_4(Є_2H_5)(ӨH) \qquad Є_6H_3(ЄH_3)_2(ӨH);$$

für beide sind aufserdem (wie für das Methylphenol selbst) noch weitere Isomerieen denkbar, deren Verschiedenheit durch die relative Stellung der Seitenketten veranlafst wird.

Dafs auch für die Oxyphensäure homologe Substanzen denkbar sind, bedarf kaum der Erwähnung. Das Kreosot, das Guajacol u. s. w. haben offenbar eine ähnliche Constitu-

tion. Die Verschiedenheit des Cressols und des mit ihm isomeren Benzylalkohols wird aus den nachfolgenden Betrachtungen leicht verständlich.

4) *Benzoëgruppe.* — Die Benzyl- und die Benzoylverbindungen stehen zum Toluol in naher Beziehung; sie enthalten wie dieses ein Atom Kohlenstoff, welches sich als Seitenkette an den Kern $Ꞓ_6$ angelagert hat; aber während die drei Verwandtschaftseinheiten dieses Kohlenstoffatoms im Toluol durch Wasserstoff gesättigt sind, werden sie in den Benzyl- und Benzoylverbindungen ganz oder theilweise durch andere Elemente gebunden. In den Benzylverbindungen sind noch zwei dieser Affinitäten an Wasserstoff gebunden, in den Benzoylverbindungen sind diese Wasserstoffatome durch Sauerstoff ersetzt. Man hat (Tafel II, Fig. 18, 19, 20):

$Ꞓ_6H_5 . ꞒH_3$	Toluol
$Ꞓ_6H_5 . ꞒH_2Cl$	Benzylchlorid
$Ꞓ_6H_5 . ꞒH_2ƟH$	Benzylalkohol
$Ꞓ_6H_5 . ꞒƟH$	Benzoylhydrür
$Ꞓ_6H_5 . ꞒƟCl$	Benzoylchlorid
$Ꞓ_6H_5 . ꞒƟƟH$	Benzoësäure.

Man sieht jetzt leicht, warum das Cressol und der Benzylalkohol verschieden sind; im ersteren ist die Gruppe ƟH an die Hauptkette angelagert und die Verbindung hat also zwei Seitenketten: ƟH und $ꞒH_3$; der Benzylalkohol dagegen hat nur eine Seitenkette und die Gruppe ƟH befindet sich in dieser. Dafs alle Benzyl- und Benzoylverbindungen leicht doppelten Austausch zeigen, ist ebenfalls leicht verständlich; die Umwandlungen erfolgen stets in der Seitenkette, die der Natur der Sache nach genau dasselbe Verhalten zeigt, wie die Methyl- und die Formylverbindungen.

Ich darf nicht unerwähnt lassen, dafs, der Theorie nach, eine mit der Benzoësäure homologe Säure, die weniger als 7 At. Kohlenstoff enthält, nicht denkbar ist *).

---

*) Es ist bekannt, dafs Fröhde und Church eine Säure von

5) *Oxybenzoësäure u. s. w.* — An die Benzoësäure schliefsen sich drei Säuren an, die sich von ihr nur durch den Mehrgehalt von 1, 2 oder 3 Sauerstoffatomen unterscheiden. Sie müssen offenbar als Benzoësäure betrachtet werden, in welcher 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome des Kerns durch die Gruppe ΘH ersetzt sind, und sie stehen demnach zur Benzoësäure genau in derselben Beziehung wie das Phenol, die Oxyphensäure und die Pyrogallussäure zum Benzol. Diese drei Säuren sind : Oxybenzoësäure, Protocatechusäure und Gallussäure (Tafel II, Fig. 21, 22, 23) :

Benzoësäure	$C_6H_5 . C\Theta_2H$	$C_6H_5 . H$	Benzol
Oxybenzoësäure	$C_6H_4 . \Theta H . C\Theta_2H$	$C_6H_5 . \Theta H$	Phenol
Protocatechusäure	$C_6H_3 . (\Theta H)_2 . C\Theta_2H$	$C_6H_5 . (\Theta H)_2$	Oxyphensäure
Gallussäure	$C_6H_2 . (\Theta H)_3 . C\Theta_2H$	$C_6H_5 . (\Theta H)_3$	Pyrogallussäure.

Die Zersetzung der in der ersten Reihe zusammengestellten Säuren unter Bildung von Substanzen der zweiten Reihe ist leicht verständlich : die Seitenkette $C\Theta_2H$ löst sich unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid los; das Product enthält an ihrer Stelle Wasserstoff.

Für die oben als Oxybenzoësäure bezeichnete Säure kennt man drei isomere Modificationen : die Oxybenzoësäure, die Paraoxybenzoësäure und die Salicylsäure. Die Ursache der Verschiedenheit dieser drei Substanzen liegt offenbar in der Verschiedenheit der Stellung, welche die Gruppe ΘH in Bezug auf die Gruppe $C\Theta_2H$ einnimmt. Man könnte sie etwa durch die folgenden Formeln ausdrücken :

---

dieser Zusammensetzung dargestellt zu haben glaubten, und man erinnert sich aufserdem einer Angabe von De la Rue und Müller über denselben Gegenstand. Ich bekenne, und ich denke dafs viele Fachgenossen derselben Ansicht sind, dafs ich nicht recht an die Existenz dieser Säure glaube, dafs ich vielmehr geneigt bin, die untersuchten Producte für unreine Benzoësäure zu halten.

$$C_6H_4 . OH . CO_2H$$
$$C_6H_3 . OH . H . CO_2H$$
$$C_6H_2 . OH . H_2 . CO_2H.$$

Jeder dieser drei Säuren entsprechen schon jetzt Chlor- oder Nitrosubstitutionsproducte der Benzoësäure u. s. w., z. B. die folgenden :

Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure	Salicylsäure
Chlorbenzoësäure	Chlordracylsäure	Chlorsalylsäure.
Nitrobenzoësäure	Paranitrobenzoësäure.	
u. s. w.		

6) *Homologe der Benzoësäure.* — Für die mit der Benzoësäure homologen Säuren können geradezu die Betrachtungen benutzt werden, die oben für die Homologe des Phenols (Nr. 3) und für die Homologe des Benzols (Nr. 1) mitgetheilt wurden. Die Homologie kann entweder dadurch veranlafst werden, dafs sich die Anzahl der Seitenketten vermehrt, oder dadurch, dafs bei gleichbleibender Anzahl sich eine der Seitenketten verlängert. Vorkommende Fälle von Isomerie erklären sich leicht; ich begnüge mich hier mit einigen Bemerkungen über die beiden Toluylsäuren.

Die Toluylsäure steht zum Toluol in derselben Beziehung wie die Benzoësäure zum Benzol; sie enthält also zwei Seitenketten : CH_3 und CO_2H. Die Alphatoluylsäure dagegen enthält eine verlängerte Seitenkette; die Gruppe CO_2H hat sich an den Kohlenstoff der Seitenkette CH_3 angelagert :

$[C_6H_4 , CH_3] . CO_2H$	$[C_6H_5] . CH_2 . CO_2H$
Toluylsäure (Tafel II, Fig. 24)	Alphatoluylsäure (Taf. II, Fig. 25).

Man könnte die Toluylsäure als Methylphenylameisensäure, die Alphatoluylsäure dagegen als Phenylessigsäure bezeichnen. Dafs die Cuminsäure als Propylphenylameisensäure angesehen werden kann, wurde oben schon erwähnt; von anderen homologen Säuren wird im dritten Abschnitt dieser Mittheilungen noch specieller die Rede sein, und ich will hier nur noch die Formeln der bis jetzt bekannten Säuren dieser Reihe zusammenstellen :

empirisch	rationell	
$Ꞓ_7H_6Ɵ_2$	$[Ꞓ_6H_5] . ꞒƟ_2H$	Phenylameisensäure = Benzoësäure
$Ꞓ_8H_8Ɵ_2$	$[Ꞓ_6H_4(ꞒH_3)] . ꞒƟ_2H$	Methylphenylameisensäure = Toluylsäure
„	$[Ꞓ_6H_5] . ꞒH_2 . ꞒƟ_2H$	Phenylessigsäure = α Toluylsäure
$Ꞓ_9H_{10}Ɵ_2$	$[Ꞓ_6H_3(ꞒH_3)_2] . ꞒƟ_2H$	Dimethylphenylameisensäure = Xylylsäure
„	$[Ꞓ_6H_5] . Ꞓ_2H_4 . ꞒƟ_2H$	Phenylpropionsäure = Hydrozimmtsäure / Homotoluylsäure
$Ꞓ_{10}H_{12}Ɵ_2$	$[Ꞓ_6H_4(Ꞓ_3H_7)] . ꞒƟ_2H$	Propylphenylameisensäure = Cuminsäure
$Ꞓ_{11}H_{14}Ɵ_2$	$[Ꞓ_6H_4(Ꞓ_3H_7)] . ꞒH_2 . ꞒƟ_2H$	Propylphenylessigsäure = Homocuminsäure.

Ich will noch erwähnen, dafs die Alphatoluylsäure mit der Benzoësäure in demselben Sinn homolog ist, wie die Essigsäure mit der Ameisensäure. Die Homologie der Toluylsäure und der Benzoësäure ist anderer Ordnung; beide Substanzen sind homolog wie Toluol und Benzol.

7) *Phtalsäure, Terephtalsäure u. s. w.* — Die Benzoësäure kann, wie erwähnt, als Benzol angesehen werden, in welchem 1 At. H durch die Seitenkette $ꞒƟ_2H$ vertreten ist; denkt man sich nun, dafs dieselbe Seitenkette zweimal in den Kern $Ꞓ_6$ eintritt, so hat man die Formel der Phtalsäure und der mit ihr isomeren Terephtalsäure (deren Isomerie sich offenbar wieder durch die Verschiedenheit der relativen Stellung der beiden Seitenketten erklärt). Die Phtalsäure liefert, genau wie die Benzoësäure (vgl. Nr. 5), Benzol, und in geeigneten Bedingungen läfst sich die Zersetzung auf selbem Weg bei der Bildung der Benzoësäure einhalten;

$$Ꞓ_6H_4\begin{cases}ꞒƟ_2H\\ ꞒƟ_2H\end{cases} \qquad Ꞓ_6H_4\begin{cases}ꞒƟ_2H\\ H\end{cases} \qquad Ꞓ_6H_4\begin{cases}H\\ H\end{cases}$$

Phtalsäure (Taf. II, Fig. 26) Benzoësäure Benzol.

Die Theorie zeigt, dafs eine mit der Phtalsäure homologe Säure, die weniger als acht Atome Kohlenstoff enthält, nicht möglich ist; dagegen deutet sie die Existenz von mit der Phtalsäure homologen Säuren von höherem Kohlenstoff-

gehalt an, und ferner die Existenz einer vom Benzol sich ableitenden Tricarbonsäure u. s. w. :

$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$
unbekannt	unbekannt
(homolog mit Phtalsäure)	(Tricarbonsäure).

8) *Oxydationsproducte* der aromatischen Substanzen. — Es wurde oben schon erwähnt, dafs bei vielen Metamorphosen der aromatischen Substanzen nur die Seitenkette, oder die Seitenketten, wenn deren mehrere vorhanden sind, Veränderung erleidet, und dafs der Kern unangegriffen bleibt. Die Oxydationsproducte sind in dieser Hinsicht besonders interessant.

Man kann im Allgemeinen sagen, dafs die an den Kern C_6 als Seitenketten angelagerten Alkoholradicale (Methyl, Aethyl u. s. w.) bei hinlänglich energischer Oxydation in die Gruppe CO_2H umgewandelt werden. Die Oxydationsproducte enthalten also stets eben so viel Seitenketten, wie die Körper, aus welchen sie erzeugt werden.

Aus dem Methylbenzol (Toluol) und dem von Fittig synthetisch dargestellten Aethylbenzol, die beide Eine Seitenkette enthalten, entsteht bei Oxydation Benzoësäure, in welcher die Seitenkette CO_2H ebenfalls nur einmal vorhanden ist. Da das Cumol aus Cuminsäure ebenfalls Benzoësäure liefert, so kann geschlossen werden, dafs es nur Eine Seitenkette enthält; es ist demnach als Propylbenzol zu betrachten :

Methylbenzol	$C_6H_5 . CH_3$	giebt	$C_6H_5 . CO_2H$	Benzoësäure.
Aethylbenzol	$C_6H_5 . C_2H_5$	„	„	„
Propylbenzol	$C_6H_5 . C_3H_7$	„	„	„

Das Dimethylbenzol (Xylol), in welchem die Seitenkette CH_3 zweimal vorhanden ist, erzeugt bei Oxydation Terephtalsäure, welche ebenfalls die Kette CO_2H zweimal enthält.

Auch das Aethylmethylbenzol liefert Terephtalsäure; dieselbe Säure entsteht ferner aus dem Cymol des Römisch-Kamillenöls, und es müssen also in diesen zwei Seitenketten angenommen werden (von welchen der Bildung des Cumols aus Cuminsäure wegen (Nr. 1, Anmerk.) die eine Propyl ist) :

Dimethylbenzol	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$	giebt	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$	Terephtalsäure.
Aethylmethylbenzol	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right.$	„	„	„
Propylmethylbenzol	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\right.$	„	„	„

Bei gemäfsigteren Reactionen gelingt es bei denjenigen Abkömmlingen des Benzols, welche zwei oder mehr Alkoholradicale enthalten, die Oxydation bei Bildung von Zwischengliedern einzuhalten; es wird nämlich zunächst nur ein Alkoholradical oxydirt, während das andere unverändert bleibt. So liefert das Dimethylbenzol (Xylol) Toluylsäure und dieselbe Säure entsteht auch aus Cymol (Propylmethylbenzol); sie mufs aufserdem bei Oxydation des synthetisch dargestellten Aethylmethylbenzols gebildet werden.

Dimethylbenzol	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$	giebt	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$	Toluylsäure.
Propylmethylbenzol	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right.$	„	„	„

Bei stärkerer Oxydation wird dann die Toluylsäure in Terephtalsäure umgewandelt, denn auf die Homologen der Benzoësäure ist dasselbe Gesetz der Oxydation anwendbar.

Die Länge der Seitenketten scheint bei diesen Oxydationen von keinem Einflufs zu sein; bei allen bis jetzt bekannten Oxydationen wenigstens wird die Seitenkette, wenn sie mehr als 1 Atom Kohlenstoff enthält, so weit zerstört, dafs nur ein Kohlenstoffatom als CO_2H übrig bleibt; z. B. :

Cumol (Propylbenzol) . . .	$C_6H_5 . C_3H_7$	giebt	$C_6H_5 . CO_2H$ Benzoësäure
Cuminsäure (Propylbenzoësäure)	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\CO_2H\end{matrix}\right.$	„	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$ Terephtalsäure.

Es wäre indessen nicht unmöglich, dafs bei sehr gemäfsigter Oxydation eine aus mehreren Kohlenstoffatomen gebildete Seitenkette nur verhältnifsmäfsig wenig und ohne Zerstörung oxydirt werden könnte. Vielleicht gelingt es z. B., aus dem Aethylbenzol eine mit der Toluylsäure isomere Säure darzustellen :

Aethylbenzol $C_6H_5 . C_2H_5$ giebt $C_6H_5 . [CH_2 . CO_2H]$ Phenylessigsäure.

Vielleicht widersetzt sich indessen solchen Oxydationen die leichte Zerstörbarkeit solcher sauerstoffhaltigen Seitenketten; man weifs in der That, dafs die Alphatoluylsäure, die gerade als die eben erwähnte Phenylessigsäure angesehen werden mufs, bei Oxydation mit Leichtigkeit Benzoësäure liefert :

Phenylessigsäure $C_6H_5 . [CH_2 . CO_2H]$ giebt $C_6H_5 . CO_2H$ Benzoësäure.

Das eben erwähnte Oxydationsgesetz kann übersichtlich in folgender Tabelle ausgedrückt werden, aus welcher sich zugleich ergiebt, dafs das Trimethylbenzol bei der Oxydation drei neue Säuren erzeugen mufs, u. s. w. (vgl. Xylylsäure im dritten Abschnitt dieser Mittheilungen) :

Kohlenwasserstoffe	*Säuren*			
	Monocarbonsäuren (einbasisch)	*Dicarbonsäuren* (zweibasisch)	*Tricarbonsäuren* (dreibasisch)	
C_6H_6 Benzol	—	—	—	—
$C_6H_5 . CH_3$ Methylbenzol	$C_6H_5 . CO_2H$ Benzoësäure	—	—	—
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ Dimethylbenzol	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$ Toluylsäure	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$ Terephtalsäure	—	—
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ Trimethylbenzol	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$ Xylylsäure	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$ unbekannt	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$ unbekannt	—
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

Ich breche hier ab, um diese Betrachtungen nicht allzuweit fortzusetzen. Die mitgetheilten Beispiele genügen, wie ich hoffe, um die Grundideen meiner Ansicht verständlich zu machen, und ich denke es wird Niemand schwer sein, die gegebenen Principien auch auf andere aromatische Substanzen anzuwenden. Vielleicht ist man mit mir der Ansicht, dafs diese Ideen von den Metamorphosen der aromatischen Verbindungen und von den zahlreichen Isomerieen, die man gerade in dieser Körpergruppe beobachtet hat, in verhältnifsmäfsig einfacher Weise Rechenschaft geben; vielleicht macht es die Anwendung dieser Principien möglich, neue Metamorphosen und neue Isomerieen vorauszusehen.

Möge es mir schliefslich gestattet sein, einige Bemerkungen anzuknüpfen über die rationellen Formeln, durch welche man die aromatischen Substanzen darstellen, und über die rationellen Namen, mit welchen man sie bezeichnen könnte.

Es kann gewifs nicht geleugnet werden, dafs viele aromatische Substanzen mit entsprechenden Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper eine ungemeine Analogie zeigen, aber man kann andererseits kaum übersehen, dafs sie in vieler Hinsicht von diesen Verbindungen beträchtlich abweichen. Seither hat man wesentlich auf diese Analogieen Gewicht gelegt, und man hat in Formeln und in Namen einzig diese Analogieen hervorzuheben sich bemüht. Die Theorie, die ich im Vorstehenden entwickelt habe, legt mehr Gewicht auf die Verschiedenheiten, aber sie vernachlässigt dabei in keiner Weise die wirklich festgestellten Analogieen, sie schliefst dieselben vielmehr als nothwendige Consequenz in das Princip mit ein.

Vielleicht wäre es zweckmäfsig, dieselben Principien auch auf die Schreibweise der Formeln anzuwenden und sie auch

dann in Anwendung zu bringen, wenn es sich um Schaffen neuer Namen handelt.

Bei der Schreibweise der Formeln könnte man alle diejenigen Modificationen, die in der Hauptkette vor sich gehen, als *Substitution* darstellen; man könnte sich des Princips der *typischen* Schreibweise für alle diejenigen Metamorphosen bedienen, bei welchen eine kohlenstoffhaltige Seitenkette Veränderung erleidet. Diese Grundsätze habe ich im Vorhergehenden für einzelne Formeln beispielsweise in Anwendung zu bringen mich bemüht; aber ich habe dabei (wie ich diefs schon öfter und schon seit lange gethan) jene Dreiecksform der typischen Formeln unterdrückt, die wesentlich von Gerhardt in die Wissenschaft eingeführt und von den meisten Chemikern angenommen worden ist. Ich bin mit vielen Fachgenossen der Ansicht, dafs man diese Form typischer Formeln völlig verlassen sollte, der zahlreichen Unklarheiten und Nachtheile wegen, die sie mit sich führt. Uebrigens möchte ich bei der Gelegenheit eine Erklärung, die ich schon öfter abgegeben, nochmals wiederholen, die nämlich, dafs ich auf die Form der rationellen Formeln verhältnifsmäfsig wenig Werth lege. Ich halte alle rationellen Formeln für berechtigt, wenn sie die Ideen, die sich auszudrücken bestimmt sind, klar und unzweideutig wiedergeben; ich halte verschieden aussehende Formeln für gleichwerthig, wenn sie dieselben Ideen in veränderter Form ausdrücken; ich halte sie aber nur dann für richtig, wenn die Ideen selbst richtig sind, d. h. eine grofse Summe von Wahrscheinlichkeit für sich haben. Es will mir scheinen, als streite man in neuerer Zeit vielfach allzusehr um die Form und als vernachlässige man dabei bisweilen den Inhalt, und ich glaube, dafs diese Verwechselung von Form und Inhalt mir manche Vorwürfe zugezogen hat, die ich gewifs nicht verdiene. Für viele derselben könnte ich leicht nachweisen, dafs sie auf Mifs-

verständnissen beruhen; ich halte diefs indessen nicht für der Mühe werth, weil der Wissenschaft daraus kein Vortheil erwachsen kann.

Ich sage Nichts über die Principien, die man bei Bildung rationeller Namen befolgen könnte. Es ist stets leicht, einen Namen zu finden, der eine gegebene Idee ausdrückt; aber so lange man sich nicht über die Ideen verständigt hat, ist es nutzlos, auf Namen allzugrofses Gewicht zu legen und sich um Worte zu streiten. Ein gut erfundenes Wort ist gewifs ein zweckmäfsiges Hülfsmittel der Sprache, aber nur durch neue Ideen schreitet die Wissenschaft voran.

II. Substitutionsproducte des Benzols.

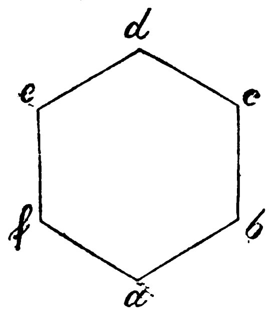
Wenn man, wie diefs in den oben mitgetheilten Betrachtungen geschah, das Benzol als eine geschlossene Kette betrachtet, die aus sechs Kohlenstoffatomen besteht, welche sich abwechselnd durch je eine und je zwei Verwandtschaftseinheiten vereinigt haben; so wirft sich sofort eine weitere Frage auf, die nicht nur für das Benzol selbst, sondern für alle aromatische Verbindungen, die ja im Grund genommen Nichts Anderes sind als nähere oder entferntere Abkömmlinge des Benzols, von der gröfsten Wichtigkeit ist. Diese Frage ist die folgende: sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig, oder spielen sie vielleicht, veranlafst durch ihre Stellung, ungleiche Rollen?

Man versteht leicht die grofse Tragweite dieser Frage. Wenn die sechs Wasserstoffatome des Benzols, oder die von ihnen eingenommenen Plätze, völlig gleichwerthig sind, so kann die Ursache der Verschiedenheit aller isomeren Modificationen, die man für viele Substitutionsderivate des Benzols beobachtet hat und noch beobachten wird, nur in der Ver-

schiedenheit der *relativen* Stellung gesucht werden, welche die Elemente oder Seitenketten einnehmen, die den Wasserstoff des Benzols ersetzen. Sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols dagegen nicht gleichwerthig, so finden diese Isomerieen zum Theil vielleicht ihre Erklärung in der Verschiedenheit der *absoluten* Stellung jener den Wasserstoff ersetzenden Elemente oder Seitenketten; und man versteht überdiefs die Möglichkeit der Existenz einer weit gröfseren Anzahl isomerer Modificationen.

Ich will zunächst die zwei Hypothesen, welche den Grundideen der oben entwickelten Theorie nach die gröfste Wahrscheinlichkeit darbieten, etwas ausführlicher entwickeln.

Erste Hypothese. — Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind unter einander in völlig symmetrischer Weise verbunden, man kann also annehmen, sie bilden einen völlig symmetrischen Ring; die sechs Wasserstoffatome sind dann nicht nur in Bezug auf den Kohlenstoff völlig symmetrisch gestellt, sondern sie nehmen auch im Atomsystem (Molecul) völlig analoge Plätze ein; sie sind also gleichwerthig. Man könnte dann das Benzol durch ein Sechseck darstellen, dessen sechs Ecken durch Wasserstoffatome gebildet sind :



Man sieht dann leicht ein, dafs für die durch stets fortschreitende Substitution entstehenden Derivate die folgenden isomeren Modificationen möglich sind. Man hat z. B. für die Bromsubstitutionsproducte :

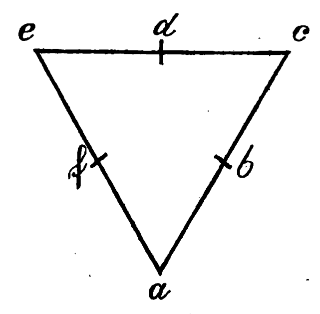
1) Monobrombenzol : eine Modification.
2) Bibrombenzol : drei Modificationen : *ab*, *ac*, *ad*.
3) Tribrombenzol : drei Modificationen : *abc*, *abd*, *ace*.
4) Tetrabrombenzol : drei Modificationen (wie für 2).
5) Pentabrombenzol : eine Modification.
6) Hexabrombenzol : eine Modification.

Betrachtet man dann diejenigen Substitutionsderivate, welche zwei verschiedene Elemente oder Seitenketten enthalten, so hat man Folgendes. Wenn nur zwei Wasserstoffatome ersetzt sind, so wird die Anzahl der möglichen Modificationen nicht gröfser, denn das Umkehren der Ordnung (*ab* oder *ba*) hat keinen Einflufs. Sind dagegen drei Wasserstoffatome ersetzt, so wird die Anzahl der möglichen Modificationen gröfser, denn für die zwei oben zuerst aufgeführten Modificationen ist die Reihenfolge der ersetzenden Atome oder Gruppen von Einflufs. Für das Bibromnitrobenzol z. B. hätte man die folgenden Fälle :

1) für *abc* : $\mathrm{C_6H_3BrBr(NO_2)}$
$\mathrm{C_6H_3BrNO_2Br}$
2) für *abd* : $\mathrm{C_6H_2(NO_2)HBr_2}$
$\mathrm{C_6H_2BrH(NO_2)Br}$
$\mathrm{C_6H_2BrHBr(NO_2)}$
3) für *ace* : $\mathrm{C_6HBrHBrHNO_2}$.

Zweite Hypothese. — Die sechs Wasserstoffatome des Benzols bilden drei Atomgruppen, von welchen jede aus zwei durch je zwei Verwandtschaftseinheiten vereinigten Kohlenstoffatomen besteht. Die Gruppe erscheint schon danach als Dreieck und man kann sich zudem die sie bildenden Kohlenstoffatome so gestellt denken, dafs sich drei Wasserstoffatome im Innern, drei andere dagegen an der äufseren Seite des Dreiecks befinden. Die sechs Wasserstoffatome sind dann, und zwar abwechselnd, ungleichwerthig; und man könnte das Benzol durch ein Dreieck darstellen. Drei der sechs Wasserstoffatome befinden sich an den Ecken, sie

sind leichter zugänglich; drei andere stehen in der Mitte der Kanten, gewissermafsen im Innern des Moleculs :



Man könnte zu Gunsten dieser Ansicht vielleicht die Beobachtung anführen, dafs sich das Benzol mit Leichtigkeit mit 1, 2 oder 3 Moleculen Chlor oder Brom, aber nicht mit einer gröfseren Anzahl, zu vereinigen vermag; man könnte behaupten, nur die leichter zugänglichen Wasserstoffatome seien im Stande, eine solche Anlagerung hervorzurufen.

Bei dieser Auffassung sieht man die Möglichkeit der Existenz einer weit gröfseren Anzahl isomerer Modificationen voraus, wie diefs leicht die folgenden Beispiele zeigen :

1) Monobrombenzol : zwei Modificationen : *a* und *b*.
2) Bibrombenzol : vier Modificationen : *ab*, *ac*, *bd*, *ad*.
3) Tribrombenzol : sechs Modificationen : *abc*, *bcd*, *abd*, *abe*, *ace*, *bdf*.
u. s. w.

Ein Problem der Art könnte auf den ersten Blick völlig unlösbar erscheinen; ich glaube indessen doch, dafs seine Lösung durch das Experiment gegeben werden kann. Man mufs nur, nach so viel wie möglich abgeänderten Methoden, eine möglichst grofse Anzahl von Substitutionsproducten des Benzols darstellen, sie sorgfältigst in Bezug auf Isomerie vergleichen, die beobachteten Modificationen zählen, und namentlich die Ursache der Verschiedenheit aus der Art der Bildung herzuleiten suchen, und man wird sicher das Problem zu lösen im Stande sein.

Nun kennt man zwar schon jetzt eine nicht unbedeutende Anzahl von Substitutionsproducten des Benzols, aber die Anzahl dieser Körper ist nicht grofs genug und einige derselben sind überdiefs zu unvollständig untersucht, als dafs man auf die vorliegenden Angaben sichere Schlüsse bauen könnte. Ich habe es also für nöthig gehalten, noch weitere Substitutionsproducte des Benzols darzustellen, und obgleich die Thatsachen, die ich dermalen zur Verfügung habe, es noch kaum gestatten, die oben aufgeworfene Frage zu discutiren, so will ich doch die bis jetzt gewonnenen Erfahrungen vorläufig mittheilen, weil mir einige derselben, auch einzeln genommen, nicht ohne Interesse zu sein scheinen.

Jodsubstitutionsproducte des Benzols.

Ueber die Jodsubstitutionsproducte des Benzols liegen bis jetzt nur äufserst dürftige Angaben vor. Schützenberger *) erhielt zwei derselben, das Monojodbenzol und das Bijodbenzol, neben zahlreichen anderen Producten, bei Einwirkung von Chlorjod auf benzoësaures Natron. Aus dem Benzol selbst hat man bis jetzt kein Jodsubstitutionsproduct darzustellen vermocht, und die Bildung dieser Körper bei directer Einwirkung von Jod auf Benzol konnte auch kaum erwartet werden, da alle Jodsubstitutionsproducte, wie ich vor Kurzem gezeigt habe **), durch Jodwasserstoff unter Rückwärtssubstitution zersetzt werden. Meine früheren Versuche liefsen es dagegen wahrscheinlich erscheinen, dafs bei gleichzeitiger Einwirkung von Jod und Jodsäure Substitution erfolgen würde, und der Versuch hat in der That gezeigt, dafs durch diese Reaction leicht Jodderivate des Benzols erhalten werden können.

*) Jahresbericht f. Chem. u. s. w. f. 1862, 251.

**) Diese Annalen CXXXI, 221.

Das Studium der Jodsubstitutionsproducte des Benzols schien mir nicht nur etwaiger Isomerieen wegen von Interesse; ich hielt es aufserdem für wichtig, gerade diese Jodderivate in Bezug auf ihre Beständigkeit zu untersuchen. Man weifs, dafs verschiedene Chemiker schon seit längerer Zeit versucht haben, das Chlor in dem mit Phenylchlorid identischen Monochlorbenzol auf dem Wege des doppelten Austausches durch den Wasserrest ӨH oder durch andere analoge Gruppen zu ersetzen, um so das Benzol in Phenol überzuführen. Alle diese Versuche haben negative Resultate gegeben, und man hat darin stets einen Ausnahmsfall zu sehen vermeint, weil man gewohnt war, das Phenylchlorid (Monochlorbenzol) mit den Chloriden der wahren Alkoholradicale zu vergleichen. Für das mit Phenylbromid identische Monobrombenzol hatte man dieselbe „ausnahmsweise“ Beständigkeit beobachtet. Nach den oben entwickelten theoretischen Beobachtungen hat diese Beständigkeit durchaus Nichts Ueberraschendes, man hätte sie vielmehr aprioristisch aus der Theorie herleiten können; gerade defshalb aber war es von Wichtigkeit, die Jodderivate in Bezug auf ihre Beständigkeit zu untersuchen, weil sie sich vielleicht leichter durch doppelten Austausch hätten zersetzen können, als diefs für die Chlor- oder Bromsubstitutionsproducte der Fall ist. Der Versuch hat gezeigt, dafs sich auch bei ihnen dieselbe Beständigkeit wiederfindet.

Monojodbenzol, $Ɵ_6H_5J$. Wenn man Benzol mit Wasser, Jod und Jodsäure erhitzt, so wird schon bei 100° eine geringe Menge von Jodbenzol gebildet, aber die Reaction ist ungemein langsam. Ich habe es daher vorgezogen, die Einwirkung in zugeschmolzenen Röhren vor sich gehen zu lassen, und ich habe stets auf 200 bis 240° erhitzt. Die Beschickung der Röhren war folgende: Benzol 20 Grm., Jod 15 Grm., Jodsäure 10 Grm. Diese Mengen weichen

zwar beträchtlich von den aus der Theorie sich herleitenden Verhältnissen ab :

$$5\,C_6H_6 + HJO_3 + 2\,J_2 = 5\,C_6H_5J + 3\,H_2O,$$

aber sie schienen mir die beste Ausbeute zu geben. Da durch secundäre Einwirkung beträchtliche Mengen von Kohlensäure erzeugt werden, so ist es zweckmäfsig, die Röhren von Zeit zu Zeit zu öffnen, um allzuhäufige Explosionen möglichst zu vermeiden. Das Product wird entweder direct destillirt, oder erst mit Wasser und Alkali gewaschen und dann der Destillation unterworfen. Was bei 180 bis 190° übergeht, ist annähernd reines Monojodbenzol; der Rückstand enthält viel Bijodbenzol, bisweilen auch Trijodbenzol.

Das Monojodbenzol kann leicht durch wiederholte Rectification gereinigt werden; es ist eine nahezu farblose Flüssigkeit, die rasch eine schwachrothe Färbung annimmt. Der Siedepunkt wurde bei 185° beobachtet (dabei war n = 135°, t = 30°, der corrigirte Siedepunkt also 188°,2); das spec. Gewicht wurde bei 15° gefunden = 1,833. Die Substanz kann auf — 18° abgekühlt werden, ohne zu erstarren.

Das so dargestellte Monojodbenzol ist offenbar identisch mit dem von Schützenberger beschriebenen Product, für welches der Siedepunkt 185°, das spec. Gewicht 1,69 gefunden wurden.

Läfst man Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol auf Monojodbenzol einwirken, so wird das Jod leicht durch Wasserstoff ersetzt und Benzol regenerirt. Wässerige Jodwasserstoffsäure (von 1,9 spec. Gew.) wirkt bei 100° nicht ein; bei 250° scheidet sich Jod aus und es entsteht Benzol.

Ich habe das Monojodbenzol einen Tag lang mit einer alkoholischen Kalilösung auf 100°, ich habe es mehrere Tage lang mit festem Kalihydrat auf 250° erhitzt, und ich habe es in schmelzendes Kalihydrat eingetragen; aber ich war nicht

im Stande, die Bildung von Phenol nachzuweisen. Ich habe es weiter drei Tage lang mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak einer Temperatur von 200 bis 250° ausgesetzt; es hatte sich keine Spur von Anilin gebildet.

Bijodbenzol und Trijodbenzol. Zur Darstellung der jodreicheren Derivate des Benzols erhitzt man zweckmäfsig Monojodbenzol oder rohes Jodbenzol (d. h. ein Gemenge von Monojodbenzol mit jodreicheren Producten, wie es bei der Darstellung des Monojodbenzols erhalten wird) von Neuem bei Gegenwart von Wasser mit Jod und Jodsäure. Man wascht das Product mit Aetzkali und unterwirft es der Destillation. Anfangs destillirt flüssiges Monojodbenzol über; das später überdestillirende Product erstarrt krystallinisch, es besteht wesentlich aus Bijodbenzol, enthält aber meist etwas Trijodbenzol; war das Product durch lange anhaltendes Erhitzen mit Jod und Jodsäure dargestellt, so ist die Menge des Trijodbenzols bedeutender. Da das Bijodbenzol und das Trijodbenzol in Alkohol fast dieselbe Löslichkeit zeigen, so gelingt es nur schwer, beide Körper durch wiederholtes Umkrystallisiren völlig zu trennen.

Das *Bijodbenzol*, $\text{€}_6H_4J_2$, bildet weifse perlmutterglänzende Plättchen, die dem Naphtalin sehr ähnlich sind; so lange die alkoholische Lösung noch Monojodbenzol enthält, besitzen diese Plättchen eine beträchtliche Gröfse und sind häufig sehr gut ausgebildet; sie werden um so kleiner, je reiner die Lösung ist.

Das Bijodbenzol schmilzt bei 127°, es siedet ohne Zersetzung bei 277° (aus diesem direct beobachteten Siedepunkt ergiebt sich, da n = 267°, t = 30°, der corrigirte Siedepunkt 285°), es sublimirt schon bei verhältnifsmäfsig niederen Temperaturen.

Das oben beschriebene Bijodbenzol ist offenbar identisch mit der von Schützenberger erwähnten Substanz. Der-

selbe fand den Schmelzpunkt zu 122°, den Siedepunkt bei 250°; der von ihm untersuchte Körper enthielt offenbar noch etwas Monojodbenzol.

Eine mit Natriumamalgam ausgeführte Jodbestimmung gab folgende Resultate :

0,2930 Grm. gaben 0,4100 Jodsilber und 0,0028 Silber.

Daraus berechnet sich :

	berechnet		gefunden
C_6	72	21,82	—
H_4	4	1,21	—
J_2	254	76,97	76,70
	330	100,00.	

Das *Trijodbenzol*, $C_6H_3J_3$, bildet kleine Nadeln; es schmilzt bei 76° und sublimirt unverändert. Die folgende Jodbestimmung beweist wohl hinlänglich, dafs das untersuchte Product wirklich Trijodbenzol war.

0,1752 Grm., mit Natriumamalgam zersetzt *), gaben 0,2609 Jodsilber und 0,0031 Silber.

	berechnet		gefunden
C_6	72	15,79	—
H_3	3	0,66	—
J_3	381	83,55	82,56
	456	100,00.	

Nitrobromderivate des Benzols.

Die Nitrobromderivate des Benzols sind in Bezug auf Isomerie von besonderem Interesse, weil für diese Körper eine grofse Anzahl von Bildungsweisen denkbar sind, die dadurch noch vermehrt werden können, dafs man isomere

*) Ich will bei der Gelegenheit erwähnen, dafs die Methode der Zersetzung mit Natriumamalgam wohl für die Analyse der Jodderivate, nicht aber für Analyse der Bromderivate des Benzols anwendbar ist, da diese letzteren nur sehr langsam und unvollständig zersetzt werden.

Substanzen als Material verwendet. Die wichtigsten dieser von der Theorie angedeuteten Bildungsweisen sind folgende :

1) Einwirkung von Salpetersäure auf Bromsubstitutionsproducte.

2) Einwirkung von Brom auf Nitrosubstitutionsproducte.

3) Einwirkung von Bromphosphor auf Nitroderivate des Phenols u. s. w.

4) Zersetzung der Perbromide oder der Bromplatinsalze der Diazobenzole.

5) Zersetzung der Substitutionsproducte der Benzoësäure u. s. w.

Die erste der angeführten Methoden ist schon öfter in Anwendung gekommen und die nach ihr dargestellten Producte sind oben zusammengestellt. Die Anwendung der zweiten Methode ist bis jetzt, meines Wissens, nicht versucht und man nimmt gewöhnlich an, das Brom und das Chlor üben keine Wirkung auf Nitrobenzol aus.

Ich will zunächst Einiges über die durch Nitrirung der gebromten Benzole entstehenden Substanzen angeben. Drei Verbindungen der Art sind schon seit längerer Zeit bekannt, nämlich zwei Modificationen des einfach-nitrirten Monobrombenzols, und eine Modification des einfach-nitrirten Bibrombenzols. Ich habe es für geeignet gehalten, diese Substanzen nochmals darzustellen, um ihre Eigenschaften aus eigener Anschauung zu kennen und um sie mit anderen Körpern von gleicher Zusammensetzung, deren Darstellung ich beabsichtigte, vergleichen zu können. Ich habe aufserdem das zweifach-nitrirte Monobrombenzol dargestellt.

Einfach-nitrirtes Monobrombenzol, Mononitro-Monobrombenzol, $\Theta_6H_4(N\Theta_2)Br$. — Diese von Couper *) schon beschriebene Verbindung entsteht leicht bei Einwirkung von

*) Diese Annalen CIV, 225.

Salpetersäure auf Monobrombenzol. Sie ist in siedendem Wasser sehr wenig, in heifsem Alkohol sehr leicht und selbst in kaltem Alkohol ziemlich löslich. Sie bildet weifse Nadeln, die bei 125° schmelzen.

Dieselbe Modification des Mononitro-Monobrombenzols erhielt Griefs *) beim Erhitzen der Platinbromidverbindung des α Diazonitrobenzols (aus α Nitroanilin aus nitrirten Aniliden); er fand den Schmelzpunkt bei 126°. Eine verschiedene Modification dagegen erhielt Griefs aus der Platinbromidverbindung des β Diazonitrobenzols (aus β Nitroanilin aus Dinitrobenzol); sie schmilzt bei 56° und krystallisirt in rhombischen Prismen.

Binitro-Monobrombenzol, $C_6H_3(NO_2)_2Br$. — Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man Monobrombenzol mit einem Gemisch von Salpetersäure-Monohydrat und rauchender Schwefelsäure erwärmt **). Wasser fällt dann ein gelbes Oel, welches langsam erstarrt; man wascht mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um.

Das Binitro-Monobrombenzol bildet grofse durchsichtige und wohl ausgebildete Krystalle von gelber Farbe. Sie schmelzen bei 72° und lösen sich reichlich in heifsem Alkohol.

Eine Brombestimmung nach der von Carius angegebenen Methode ***) ergab folgenden Bromgehalt :

---

*) Jahresbericht f. Chem. u. s. w. f. 1863, 423.

**) Ich will hier erwähnen, dafs auch das Binitrobenzol durch Behandeln mit einem Gemisch von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure weiter nitrirt wird. Ich werde über die Eigenschaften und die Abkömmlinge des entstehenden Trinitrobenzols demnächst Näheres mittheilen.

***) Bei diesen Analysen ist, der Schwerverbrennlichkeit der Benzolsubstitutionsproducte wegen, Zusatz einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge von chromsaurem Kali nöthig.

0,3429 Grm. gaben 0,2475 AgBr und 0,0077 Silber, entsprechend Br pC. 32,37.

Die Formel $C_6H_3(NO_2)_2Br$ verlangt 32,39.

Mononitro-Bibrombenzol, $C_6H_3(NO_2)Br_2$; entsteht leicht, wie Riche und Bérard schon fanden *), bei Einwirkung von Salpetersäure auf Bibrombenzol. Es bildet weifse Plättchen oder abgeplattete Nadeln, die bei 84° schmelzen.

Die Brombestimmung ergab folgendes :

0,3035 Grm. (nach Carius) gaben 0,3986 Bromsilber und 0,0038 Silber.

Daraus berechnen sich 56,80 pC. Brom.

Die Formel $C_6H_3(NO_2)Br_2$ verlangt 56,94 pC. Brom.

Ich will bei der Gelegenheit erwähnen, dafs auch die Jodderivate des Benzols der Nitrirung fähig sind. Ich habe bis jetzt nur eine Verbindung der Art dargestellt, das :

Mononitro-Monojodbenzol, $C_6H_4(NO_2)J$. — Es entsteht leicht bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Monojodbenzol. Es bildet schöne schwachgelbe Nadeln, die bei 171°,5 schmelzen und ohne Zersetzung sublimirt werden können, wie diefs auch die oben beschriebenen Bromnitroderivate des Benzols thun.

0,3617 Grm. (mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt) gaben 0,3838 Kohlensäure und 0,0620 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_6	72	28,92	28,94
H_4	4	1,61	1,90
NO_2	46	18,48	—
J	127	50,99	—
	249	100,00.	

Das eben beschriebene Mononitro-Monojodbenzol scheint von einer gleichzusammengesetzten Substanz, die Schützenberger bei Einwirkung von Chlorjod auf nitrobenzoësaures

*) Diese Annalen CXXXIII, 52.

Natron erhielt, verschieden zu sein; wenigstens beschreibt Schützenberger sein Jodnitrobenzol als ein bei 290° siedendes Oel.

Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol und Binitrobenzol.

Man nimmt dermalen gewöhnlich an, das Brom und das Chlor seien auf Nitrobenzol durchaus ohne Wirkung; nur H. Müller glaubt, wie Griefs *) angiebt, beobachtet zu haben, dafs das Chlor bei Anwesenheit von Jod auf Nitrobenzol einwirke, und dafs ein vom nitrirten Chlorbenzol verschiedenes Chlornitrobenzol entstehe. Diese Angabe liefs mich hoffen, durch Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol und Binitrobenzol Producte zu erhalten, deren Studium für die Isomerie der Bromnitroderivate des Benzols von grofser Wichtigkeit hätte sein können. Die so dargestellten Körper konnten nämlich verschieden oder identisch sein mit den durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Brombenzole entstehenden Producten. Z. B.:

Einwirkung von	Salpetersäure auf Brombenzole.		Brom auf Nitrobenzole.
	Mononitro-Monobrombenzol	—	Monobrom-Nitrobenzol.
	Mononitro-Bibrombenzol	—	Bibrom-Nitrobenzol.
	Binitro-Monobrombenzol	—	Brom-Binitrobenzol.

Der Versuch hat leider gezeigt, dafs auf diesem Wege gar keine Bromnitrobenzole erhalten werden können. Das Brom wirkt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur auf Nitrobenzol nicht ein, und selbst wenn man das Gemisch einen Monat lang dem stärksten Sonnenlicht aussetzt, ist keine Wirkung bemerkbar. Werden beide Substanzen dagegen in einer zugeschmolzenen Röhre einer höheren Temperatur ausgesetzt, so erfolgt Einwirkung, aber auch dann werden keine Bromsubstitutionsproducte des Nitrobenzols gebildet, es

*) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1863, 483.

entstehen vielmehr nur Bromsubstitutionsproducte des Benzols. Bei dieser Einwirkung wird aufserdem keine Spur Bromwasserstoffsäure erzeugt, aber es wird eine grofse Menge Stickstoff in Freiheit gesetzt. Es ist danach einleuchtend, dafs das Brom auf das Nitrobenzol nicht in gewöhnlicher Weise einwirkt, dafs es nicht den Wasserstoff zu substituiren vermag. Die Reaction verläuft vielmehr aller Wahrscheinlichkeit nach in folgender Weise: Das Brom ersetzt zunächst die Nitrogruppe und erzeugt so Monobrombenzol, während die Nitrogruppe als $(N\Theta_2)_2$ oder als $(N\Theta_2)Br$ austritt. Das überschüssige Brom wirkt dann auf das anfangs gebildete Monobrombenzol substituirend ein, es erzeugt bromreichere Substitutionsproducte, während der austretende Wasserstoff von der Nitrogruppe zu Wasser verbrannt wird. Man könnte die Reaction demnach durch folgende Gleichung deuten :

$$2\,\Theta_6H_5(N\Theta_2) + 5\,Br_2 = 2\,\Theta_6HBr_5 + 4\,H_2\Theta + N_2.$$

Die Nitrogruppe der Nitrosubstitutionsproducte scheint also in ähnlicher Weise zu wirken, wie die Jodsäure bei der Jodirungsmethode, die ich früher angegeben habe, und nach welcher die oben beschriebenen Jodbenzole dargestellt worden sind.

Nach der eben mitgetheilten Gleichung hätte man erwarten dürfen, wesentlich Pentabrombenzol zu erhalten. Der Versuch hat indessen gezeigt, dafs dieser Körper nur in geringer Menge gebildet wird und dafs das Product fast ausschliefslich aus Tetrabrombenzol besteht. Ich mufs übrigens bemerken, dafs ich stets auf etwa 250° erhitzt habe, und es kann sehr wohl sein, dafs die Zusammensetzung des Productes wesentlich von der Temperatur abhängig ist, wie diefs auch bei der Einwirkung von Brom auf das Benzol selbst der Fall zu sein scheint. Ein Theil der austretenden Nitrogruppe wird übrigens offenbar vom Benzol selbst zerstört,

wie diefs die gebildete Kohlensäure beweist, die stets in geringer Menge dem Stickstoff beigemischt ist.

In Betreff der Eigenschaften der gebildeten Brombenzole begnüge ich mich mit wenigen Angaben. Die mit 17 Grm. Nitrobenzol und 55 Grm. Brom beschickten Röhren waren nach längerem Erhitzen auf 250° mit einer braunen Krystallmasse erfüllt, sie enthielten wenig Oel (unangegriffenes Nitrobenzol) und eine bemerkbare Menge Wasser. Die Krystalle wurden zunächst mit Alkali gewaschen, wiederholt mit kaltem Alkohol ausgezogen und dann systematisch mit Alkohol ausgekocht. Der kalte Alkoholauszug gab beim Verdunsten nur wenig Krystalle; die sechs siedenden Abkochungen dagegen lieferten beim Erkalten beträchtliche Mengen weifser Nadeln. Zuletzt blieb eine verhältnifsmäfsig geringe Menge eines weifsen, selbst in siedendem Alkohol nur sehr wenig löslichen Pulvers; es wurde aus einem heifsen Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt.

Die nach der Methode von Carius ausgeführten Brombestimmungen gaben folgende Zahlen :

I. Krystalle aus dem kalten Alkoholauszug. 0,1136 Grm. gaben 0,2364 Bromsilber und 0,0046 Silber.

II. Krystalle aus dem ersten heifsen Alkoholauszug. 0,2122 Grm. gaben 0,3973 Bromsilber und 0,0050 Silber.

III. Dieselben mehrmals umkrystallisirt. 0,1335 Grm. gaben 0,2502 Bromsilber und 0,0031 Silber.

IV. In derselben Weise gereinigte Krystalle einer anderen Darstellung. 0,2332 Grm. gaben 0,4302 Bromsilber und 0,0092 Silber.

V. Krystalle aus dem sechsten heifsen Alkoholauszug. 0,0989 Grm. gaben 0,1869 Bromsilber und 0,0027 Silber.

VI. In siedendem Alkohol unlöslicher Theil, aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol krystallisirt. 0,1260 Grm. gaben 0,2459 Bromsilber und 0,0032 Silber.

Die aus diesen Analysen hergeleiteten Procentzahlen zeigen deutlich, dafs das Product der Einwirkung von Brom

auf Nitrobenzol wesentlich aus Tetrabrombenzol bestand, welchem wenig löslicheres Tribrombenzol und unlöslicheres Pentabrombenzol beigemischt waren. Man hat nämlich :

Gefunden aus	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Br pC.	77,30	81,42	81,37	81,46	82,43	84,93.

Die drei Substitutionsproducte des Benzols verlangen :

Tribrombenzol,	$\Theta_6H_3Br_3$	76,19 pC. Br.
Tetrabrombenzol,	$\Theta_6H_2Br_4$	81,21 pC. Br.
Pentabrombenzol,	Θ_6HBr_5	84,57 pC. Br.

Das *Tetrabrombenzol* ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol. Es krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in langen, atlasglänzenden, völlig weifsen Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde gefunden für Nr. II = 140°; für Nr. III = 137° *).

Das *Pentabrombenzol* ist in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, es löst sich wenig in siedendem Alkohol, von Benzol wird es reichlich gelöst. Es krystallisirt am Schönsten aus einem heifsen Gemisch von Benzol und Alkohol; man erhält dann schöne seidenglänzende Nadeln, die ohne Zersetzung sublimirbar sind. Den Schmelzpunkt habe ich bis jetzt nicht bestimmt, er liegt jedenfalls höher als 240°.

In der Hoffnung, gröfsere Mengen von Pentabrombenzol zu erhalten, habe ich Binitrobenzol mit Brom erhitzt, aber auch hier wurde wesentlich Tetrabrombenzol und nur wenig Pentabrombenzol gebildet. Ich habe ferner Nitrobenzol mit Jod der Einwirkung höherer Temperaturen ausgesetzt, aber ohne eine Einwirkung beobachten zu können. Ich habe endlich Jod und Jodsäure in Anwendung gebracht; diefsmal

---

*) Für einzelne Präparate, deren Brombestimmung zu hohe Zahlen lieferte, wurde annähernd der von Riche und Bérard angegebene Schmelzpunkt beobachtet, nämlich ungefähr 160°.

wurde bei starker Hitze die organische Substanz vollständig zerstört.

Schliefslich möchte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker noch auf eine Beobachtung hinlenken, die mir nicht ohne Interesse zu sein scheint; es ist diefs die folgende : nach allen bis jetzt bekannten Thatsachen scheinen diejenigen Substitutionsderivate des Benzols, in welchen drei Wasserstoffatome vertreten sind, leichter schmelzbar zu sein, als diejenigen, die sich durch Vertretung nur zweier Wasserstoffatome aus dem Benzol herleiten.

Das Trichlorbenzol wird als flüssig beschrieben, das Bichlorbenzol schmilzt bei 53°.

Das Tribrombenzol erhielt Mitscherlich nur flüssig; Lassaigne und ebenso Riche und Bérard konnten es krystallisiren; sein Schmelzpunkt ist bis jetzt nicht bestimmt, liegt aber jedenfalls sehr niedrig *). Das Bibrombenzol schmilzt bei 89°.

Das oben beschriebene Trijodbenzol hat den Schmelzpunkt 76°, während das Bijodbenzol erst bei 127° schmilzt.

Dieselbe Thatsache findet sich bei den drei Nitro-Brombenzolen, die ich oben beschrieben habe. Das Mononitro-Monobrombenzol schmilzt bei 126°; das Binitro-Monobrombenzol und das Mononitro-Bibrombenzol, die sich von ihm das eine durch $N\Theta_2$, das andere durch Brom unterscheiden, schmelzen niedriger; das erstere bei 72°, das zweite bei 84°.

---

*) Mayer fand (vgl. dessen Abhandlung im vorliegenden Hefte der Annalen) für das aus Bibromphenol dargestellte Tribrombenzol den Schmelzpunkt 44°. Das so gewonnene Product scheint nach noch nicht völlig beendigten Versuchen identisch mit dem aus Benzol dargestellten Tribrombenzol.

Ich habe oben schon angegeben, dafs es mir unmöglich scheint, aus den bis jetzt über die Substitutionsproducte des Benzols bekannten Thatsachen bestimmte Schlüsse über die Gleichwerthigkeit oder Verschiedenheit der sechs Wasserstoffatome des Benzols herzuleiten. Ich bin im Augenblick mit Versuchen beschäftigt, welche diese Frage wohl ihrer Lösung näher bringen werden. Vorerst bin ich geneigt, die sechs Wasserstoffatome des Benzols für gleichwerthig zu halten, und ich will nur noch zeigen, dafs die wenigen Fälle von Isomerie, die bis jetzt unter den Substitutionsproducten des Benzols beobachtet worden sind, leicht aus der Verschiedenheit der relativen Stellung der den Wasserstoff ersetzenden Atome oder Radicale hergeleitet werden können, und dafs sie nicht zu der Annahme nöthigen, die sechs Orte, die im Benzol von Wasserstoff eingenommen sind, seien absolut ungleichwerthig.

Versucht man zunächst die chemischen Orte zu bestimmen, welche die Bromatome in dem aus dem Benzol durch directe Substitution sich herleitenden Bromderivaten einnehmen, so kommt man zu folgendem Resultat :

Die sechs Wasserstoffatome des Benzols, resp. die Orte, welche sie einnehmen, sind gleichwerthig; das Benzol kann also, wie diefs oben geschah, durch ein Sechseck ausgedrückt werden. Das erste eintretende Bromatom tritt an irgend einen der sechs gleichwerthigen Orte; die entstehenden Producte können nur Einer Art sein, und man kann also sagen, das Brom befinde sich am Ort a. Für das Bibrombenzol wirft sich nun die Frage auf : an welchen Ort tritt das zweite Bromatom. Diese Frage wird, wie mir scheint, mit ziemlicher Sicherheit durch folgende Betrachtung entschieden. Die Atome innerhalb eines Moleculs machen ihre chemische Anziehung auf eine gewisse Entfernung hin geltend; dafs ein gewisser Ort leicht von Brom eingenommen

werden kann, hat seinen Grund eben darin, dafs die in einer gewissen Sphäre um ihn liegenden Atome eine überwiegende Anziehung auf Brom ausüben. Ist ein bestimmter Ort innerhalb eines Moleculs von Brom eingenommen, so sind dadurch alle innerhalb der Anziehungssphäre dieses Bromatoms liegenden anderen Atome in Bezug auf ihre Anziehung zu Brom gesättigt, oder diese Anziehung ist wenigstens geschwächt. Ein zweites in das Monobromderivat eintretende Bromatom wird also die Nähe des schon vorhandenen Broms möglichst vermeiden; es wird einen möglichst entfernten Ort aufsuchen, weil dort die Summe der noch wirksamen Anziehungen eine möglichst grofse ist. Das aus dem Monobrombenzol (a) durch directe Substitution entstehende Bibrombenzol wird also die beiden Bromatome an den Orten a und d enthalten.

In diesem Bibrombenzol (a, d) sind die vier noch von Wasserstoff eingenommenen Orte gleichwerthig; bei Bildung des Tribrombenzols wird das neu eintretende Bromatom also irgend einen der vier Orte b, c, e, f einnehmen; die entstehenden Producte aber können nur Einer Art sein; sie enthalten zwei Bromatome benachbart, das dritte dem einen dieser beiden entgegengesetzt gestellt. Das Tribrombenzol kann also als a, b, d bezeichnet werden.

Dieselben Betrachtungen zeigen, dafs ein weiteres in das Tribrombenzol eintretende Bromatom nothwendig an den Ort e treten mufs; das Tetrabrombenzol ist also a, b, d, e u. s. w.

Bromderivate des Benzols können nun aufserdem aus Phenol und dessen Bromsubstitutionsproducten erhalten werden. Für die so erzeugten Substanzen führt die Bestimmung des chemischen Orts zu folgendem Schlufs.

Nimmt man in dem Phenol den Wasserrest HΘ bei a, so enthält das aus ihm entstehende Monobrombenzol sein Brom ebenfalls bei a. Bei Bildung des einfach-gebromten

Phenols mufs nach ganz denselben Betrachtungen, die oben für das Bibrombenzol dargestellt wurden, das eintretende Brom einen von dem Wasserrest HΘ möglichst entfernten Ort aufsuchen; es tritt also an d und das aus dem Monobromphenol ausstehende Bibrombenzol ist demnach a, d.

Wirkt auf das Monobromphenol, in welchem die Gruppe HΘ bei a, das Brom bei d befindlich ist, von Neuem Brom ein, so wird das eintretende Bromatom das stark saure Brom mehr vermeiden, als das weniger saure Hydroxyl; es mufs also an b oder an f treten, und das aus diesem Bibromphenol erzeugbare Tribrombenzol ist daher a, b, d.

Stellt man durch Einwirkung von Brom auf Bibromphenol das Tribromphenol dar, so wird das neu eintretende Brom wesentlich die beiden vorhandenen Bromatome vermeiden, es ist also auf den Platz f angewiesen, und das aus Tribromphenol durch Phosphorbromid darstellbare Tetrabrombenzol mufs demnach a, b, d, f sein u. s. w.

Diese Betrachtungen zeigen, dafs die aus dem Benzol einerseits und aus dem Phenol andererseits darstellbaren Bromderivate des Benzols zum Theil identisch, dafs aber die durch beide Reactionen erzeugbaren Tetrabrombenzole verschiedene sein müssen. Man hat nämlich :

	aus Benzol	aus Phenol
Monobrombenzol	a	a
Bibrombenzol	a, d	a, d
Tribrombenzol	a, b, d	a, b, d
Tetrabrombenzol	a, b, d, e	a, b, d, f
u. s. w.		

Die von Mayer angestellten Versuche *) haben in der That gezeigt, dafs das durch Einwirkung von Phosphorbromid auf Tribromphenol entstehende Tetrabrombenzol verschieden

*) Vgl. dessen Abhandlung im vorliegenden Heft.

ist von dem Tetrabrombenzol, welches aus Benzol oder Nitrobenzol durch substituirende Einwirkung von Brom erhalten wird.

Sollten sich diese Betrachtungen durch Bearbeitung anderer analoger Fälle bestätigen, so könnte man sich für die Bromderivate des Benzols der folgenden Formeln bedienen :

Benzol	$C_6H^fH^eH^dH^cH^bH^a$.
Monobrombenzol	C_6H_5Br
Bibrombenzol	$C_6H_2BrH_2Br$
Tribrombenzol	$C_6H_2BrHBr_2$
Tetrabrombenzol (aus Benzol)	$C_6HBr_2HBr_2$
„ (aus Phenol)	$C_6BrHBrHBr_2$ oder : $C_6HBrHBr_2$.

Ganz ähnliche Betrachtungen erklären die Isomerie der zwei für das Mononitromonobrombenzol bekannten Modificationen, von welchen oben die Rede war.

Ich lege diesen Betrachtungen nicht mehr Werth bei als sie verdienen, und ich glaube, dafs noch viel Arbeitskraft aufgewendet werden mufs, bis derartige Speculationen für Etwas Anderes gehalten werden können, als für mehr oder weniger elegante Hypothesen; aber ich glaube doch, dafs wenigstens versuchsweise Betrachtungen der Art in die Chemie eingeführt werden müssen. Obgleich wir dermalen einer wirklich mechanischen Auffassung in der Chemie noch entbehren, so scheint es mir doch, als müsse und als könne bei dem jetzigen Stand unserer Wissenschaft eine mechanische Betrachtungsweise wenigstens angestrebt werden.

III. Synthese aromatischer Säuren. Benzoësäure, Toluylsäure, Xylylsäure.

Die Synthese organischer Säuren durch Addition von Kohlensäure, oder, bestimmter ausgedrückt, durch Addition des Ameisensäurerestes $ƟΘ_2H$, an Kohlenwasserstoffradicale hat schon seit lange und mit Recht in ganz besonderem Grade das Interesse der Chemiker erregt. Frankland und Kolbe's epochemachende Entdeckung der Bildung der fetten Säuren aus den Cyaniden der Alkoholradicale gab das Princip Einer Methode der Art; und wir wissen jetzt durch die Versuche von Cannizzaro und von Rossi, dafs dasselbe Princip auch die Darstellung aromatischer Säuren aus entsprechenden kohlenstoffärmeren Alkoholen gestattet, während andererseits Simpson gelehrt hat, dafs auch die Dicyanide zweiatomiger und die Tricyanide dreiatomiger Kohlenwasserstoffradicale in entsprechender Weise in zweibasische und in dreibasische Säuren umgewandelt werden können.

Ein zweiter Weg der Synthese der fetten Säuren ergab sich aus der merkwürdigen, von Wanklyn gemachten Beobachtung, dafs die Verbindungen der Alkalimetalle mit Alkoholradicalen sich direct mit Kohlensäure vereinigen. Die schöne Synthese von Kolbe und Lautemann beruht im Wesentlichen auf demselben Princip; und auch die elegante Methode, nach welcher Harnitz-Harnitzky in neuerer Zeit die fetten und die aromatischen Säuren aus den nächst-kohlenstoffärmeren Kohlenwasserstoffen darzustellen gelehrt hat, gehört in dieselbe Gruppe synthetischer Reactionen.

In dieselbe Gruppe gehört auch die im Nachfolgenden beschriebene Methode der Synthese aromatischer Säuren. Sie ist im Wesentlichen eine Umkehrung der Methode von

Harnitz-Harnitzky, aber sie hat, wie ich gleich zeigen werde, vor dieser einen für die Theorie nicht unwesentlichen Vorzug.

Ich will zunächst das Princip der Methode andeuten, indem ich den Gedankengang hierhersetze, der ihre Auffindung veranlafst hat. Es ist kaum zu erwarten, dafs ein so indifferenter Körper, wie die Kohlensäure, selbst bei Anwesenheit von Natrium, auf so beständige Substanzen, wie die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, eine Einwirkung ausüben werde. Wenn man aber in diesen Kohlenwasserstoffen zunächst ein Atom Wasserstoff durch Brom ersetzt und die so dargestellten Substitutionsproducte dann der gleichzeitigen Einwirkung des Natriums und der Kohlensäure aussetzt, so wird das Brom gewissermafsen einen Angriffspunkt für die chemischen Anziehungen darbieten, es wird also zunächst die Verbindung hervorrufen und es wird aufserdem der Kohlensäure den Ort bezeichnen, an welchen sie nothwendig eintreten mufs.

Man versteht jetzt den Vorzug meiner Methode vor der von Harnitz-Harnitzky angegebenen. Harnitz verwendet statt des Kohlensäureanhydrids das wirksamere Carbonylchlorid, er hat so Einwirkung auf die Kohlenwasserstoffe selbst, aber die Seitenkette $\Theta\Theta_2H$ wählt sich selbst ihren Ort; man kann diesen Ort weder vor noch nach der Reaction bestimmen und das Product ist demnach nicht mit verwandten Stoffen vergleichbar. Bei der von mir angewandten Methode bestimmt das Brom den Ort, an welche die Seitenkette eintritt, und man kann also die gebildete Säure in Bezug auf Molecularconstitution mit anderen verwandten Substanzen vergleichen.

Ein Beispiel wird deutlicher zeigen, was ich meine. Man stellt aus Benzol durch Substitution Brombenzol dar; man findet andererseits, dafs das Phenol bei Einwirkung von

Phosphorbromid die Gruppe ӨH gegen Brom austauscht, um dasselbe Brombenzol zu erzeugen. Wenn dann weiter das Brombenzol bei Behandlung mit Natrium und Kohlensäure Benzoësäure bildet, so ist damit der Beweis geliefert, dafs in der Benzoësäure die Seitenkette $ЄӨ_2H$ genau an demselben Orte steht, der im Phenol von der Gruppe ӨH und im Brombenzol von Brom eingenommen wird.

Beide Methoden müssen übrigens gestatten, aus jedem Kohlenwasserstoff der Benzolreihe eine aromatische Säure darzustellen, welche die Gruppe $ЄӨ_2H$ in Verbindung mit dem Kohlenstoff des Kernes $Є_6$ enthält. Sollten für die einfach-gebromten wahren Substitutionsproducte mehrere Modificationen existiren, so würde die von mir angegebene Methode voraussichtlich die Darstellung einer eben so grofsen Anzahl isomerer Säuren ermöglichen.

Die Synthese aromatischer Säuren, in welchen die Gruppe $ЄӨ_2H$ als Verlängerung einer schon vorhandenen Seitenkette enthalten ist, scheint nach der angegebenen Methode nicht ausführbar; wenigstens ist es mir bis jetzt nicht gelungen, das Benzylbromür durch Behandlung mit Natrium und Kohlensäure in Alphatoluylsäure überzuführen. Jedenfalls bleibt, wenn die Synthese aller der Theorie nach denkbaren aromatischen Säuren möglich sein soll, immer noch eine Reaction aufzufinden, welche die Synthese dieser Säuren dann ermöglicht, wenn die entsprechenden, um 1 At. Є ärmeren Alkohole nicht bekannt sind.

Synthese der Benzoësäure. — Da diese und alle ähnlichen Synthesen verhältnifsmäfsig langsam verlaufen und demnach eine beträchtliche Menge von Kohlensäure erfordern, so war zunächst die Aufstellung eines Apparates nöthig, der mit Leichtigkeit fast unbeschränkte Mengen von Kohlensäure zu liefern vermag. Der Apparat, dessen ich mich bediente, ist auch ohne Zeichnung leicht verständlich; er besteht aus

zwei grofsen Glasfässern von etwa 15 Litern Inhalt, und er liefert leicht einen während 24 und selbst 48 Stunden andauernden Kohlensäurestrom, der durch eine Klemmschraube regulirt werden kann. Die Kohlensäure wird zunächst gewaschen und wenn nöthig durch Schwefelsäure getrocknet. Die Reaction verläuft in einem langhalsigen Ballon; ein aufsteigendes Kühlrohr ist dazu bestimmt, die vom Gasstrom weggerissenen Flüssigkeiten wenigstens theilweise zurückzuhalten.

Zur Synthese der Benzoësäure habe ich das Brombenzol Anfangs mit reinem Aether verdünnt; ich habe später die Anwendung von (bei etwa 92° siedendem) Benzol zweckmäfsiger gefunden. Man trägt gleich von Anfang etwas mehr als die der Theorie nach nöthige Menge Natrium in kleinen Stückchen ein und erwärmt im Wasserbad. Das Natrium bedeckt sich bald mit einer blauen Kruste und zerfällt allmälig zu einem blauen Schlamm. Wenn die Reaction beendigt ist, löst man in Wasser, entfernt die ölartigen Nebenproducte durch Filtration und fällt die Lösung durch Salzsäure. Das in Wasser unlösliche Oel enthält neben Benzol und unzersetztem Brombenzol auch Diphenyl und wie es scheint benzoësaures Phenyl und Benzophenon.

Da die Ausbeute verschiedener Operationen sehr ungleich war, habe ich, um den Mechanismus der Reaction genauer verfolgen zu können, einerseits mit völlig trockenen Materialien gearbeitet und andererseits feuchte Kohlensäure in Anwendung gebracht. Die Ausbeute war bei Anwesenheit von Feuchtigkeit entschieden gröfser, und obgleich die Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann :

$$\mathrm{C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5 \cdot CO_2Na + NaBr,}$$

so scheint doch anwesendes Wasser als Vermittler der Reaction die Bildung der Benzoësäure zu erleichtern.

Die synthetisch dargestellte Benzoësäure krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in sehr kleinen Nadeln; eine Thatsache, die häufig bei nicht völlig reiner Säure beobachtet wurde und die die Chemiker längere Zeit dazu veranlafst hat, die Existenz einer mit der gewöhnlichen Benzoësäure isomeren Säure, der Salylsäure, anzunehmen. Bei Sublimation erhält man jene glatten Nadeln, welche die gewöhnliche Benzoësäure characterisiren, und die durch Sublimation gereinigte Säure krystallisirt dann auch aus Wasser wie gewöhnliche Benzoësäure.

Ich habe mich durch die Analyse davon überzeugt, dafs die synthetisch dargestellte Säure wirklich die Zusammensetzung der Benzoësäure besitzt. Der Schmelzpunkt wurde für die sublimirte Säure bei 120°, für die aus Wasser krystallisirte bei 119° gefunden. Die synthetische Bezoësäure riecht ähnlich wie die aus Harn dargestellte.

Ich habe, bis jetzt freilich ohne Resultat, auch das Bibrombenzol der gleichzeitigen Einwirkung von Natrium und Kohlensäure ausgesetzt. Es könnte so eine Säure von der Zusammensetzung der Terephtalsäure erzeugt werden :

$$\mathrm{C_6H_4Br_2 + 2\,Na_2 + 2\,CO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2Na\\CO_2Na\end{matrix}\right. + 2\,NaBr.}$$

Vielleicht verläuft die Reaction in zwei Phasen; oder sie hält möglicherweise bei der ersten ein :

$$\mathrm{1)\quad C_6H_4Br_2 + Na_2 + CO_2 = C_6H_4Br\,.\,CO_2Na + NaBr.}$$

$$\mathrm{2)\quad C_6H_4Br\,.\,CO_2Na + Na_2 + CO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2Na\\CO_2Na\end{matrix}\right. + NaBr.}$$

Die zweite Gleichung zeigt jedenfalls, dafs auch die Substitutionsproducte aromatischer Säuren (oder wahrscheinlicher ihre Aether) einer ähnlichen Synthese fähig sein können.

Synthese der Toluylsäure. — Das zu meinen Versuchen angewandte Toluol war aus Steinkohlentheeröl dargestellt;

und zwar aus einer Flüssigkeit, die mein Freund Donny bei fabrikmäfsiger Darstellung zwischen 100° und 120° aufgefangen hatte. Durch öftere Rectification wurde der bei 108 bis 115° siedende Theil abgeschieden; er wurde in Toluolschwefelsäure übergeführt und diese durch trockene Destillation zersetzt. Nach vielfachen Versuchen habe ich dieser von Beilstein für das Xylol vorgeschlagenen Reinigungsmethode den Vorzug gegeben; sie ist mit beträchtlichem Verlust verbunden, aber sie scheint mir die einzige, die wirklich reines Toluol liefert. Ich will noch erwähnen, dafs das (rohe) Toluol selbst durch englische Schwefelsäure in Toluolschwefelsäure übergeführt werden kann, aber die Einwirkung ist verhältnifsmäfsig langsam und erfolgt erst beim Erwärmen mit Leichtigkeit. Verwendet man ein Gemenge von englischer Schwefelsäure mit etwa $^1/_3$ rauchender, so erfolgt die Verbindung rasch und unter starker Erwärmung. Die Toluolschwefelsäure krystallisirt ausnehmend leicht; hat man englische Schwefelsäure angewandt, so erstarrt häufig die ganze Masse krystallinisch; bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure bilden sich die Krystalle erst bei Anziehung von Wasser. Die rohe Toluylschwefelsäure wird dann mit Wasser verdünnt, das aufschwimmende Oel abgehoben und durch Destillation in einem Strom von Wasserdampf das in der Flüssigkeit gelöste Oel entfernt. Nach dem Eindampfen destillirt dann, neben Wasser, Toluol, das mit Alkali gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und durch mehrmalige Rectification gereinigt wird. Für das reine Toluol fand ich den Siedepunkt 111°,5 bis 112° (dabei war n = 92, t = 26; der corrigirte Siedepunkt demnach 112°,7 bis 113°,2).

Das *Bromtoluol* ist, wie Fittig und Glinzer schon angeben *), sehr leicht darzustellen; es bildet sich rasch

*) Diese Annalen CXXXIII, 47.

und unter reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, wenn man Brom in Toluol einfliefsen läfst. (Um bei dieser und ähnlichen Darstellungen nicht von der Bromwasserstoffsäure belästigt zu werden, und um dieselbe nicht zu verlieren, habe ich mich mit Vortheil der früher beschriebenen *) Absorptionsflasche bedient.) Man wascht mit kaltem Alkali, destillirt über eine concentrirte Lösung von Aetzkali oder Aetznatron, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. Für das reine Bromtoluol wurde bei verschiedenen Darstellungen der Siedepunkt zu 182°,5 und 183° beobachtet. (Dabei war : n = 120°, t = 45°; die corrigirten Siedepunkte sind also : 185° und 185°,5.)

Die Synthese der Toluylsäure wurde in derselben Weise ausgeführt, wie diefs oben bei der Benzoësäure angegeben ist. Die synthetisch dargestellte Toluylsäure ist in kaltem und in siedendem Wasser weniger löslich als die Benzoësäure. Sie krystallisirt beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in kleinen weifsen Nadeln, die sich leicht in Alkohol und in Aether lösen; durch Verdunsten dieser Lösungen erhält man gröfsere Krystalle. Sie sublimirt leicht, und zwar bei rascher Sublimation in feinen Nadeln, bei langsamer Sublimation in glänzenden Prismen. Der Schmelzpunkt der sublimirten sowohl, wie der aus Wasser krystallisirten Säure wurde bei 175 bis 175°,5 gefunden.

Die folgende Analyse zeigt, dafs die synthetisch dargestellte Säure wirklich die Zusammensetzung der Toluylsäure besitzt.

0,1350 Grm. gaben 0,3487 Kohlensäure und 0,0721 Wasser.

	Theorie		Versuch
Є_8	96	70,58	70,44
H_8	8	5,89	5,93
Θ_2	32	23,53	—
	136	100,00.	

*) Diese Annalen CXXX, 15, Anmerk.

Ich habe die synthetisch dargestellte Toluylsäure bis jetzt nicht mit der gewöhnlichen Toluylsäure vergleichen können; ich vermuthe indefs, dafs sie identisch ist mit der Säure, welche Noad *) schon 1847 aus Cymol (Propylmethylbenzol) gewann, und die Beilstein und Yssel de Schepper **) neuerdings aus Xylol (Dimethylbenzol) erhielten. Der Schmelzpunkt dieser Säuren ist bis jetzt nicht sicher festgestellt; Noad giebt nur an, dafs seine Säure erst über 100° schmelze. Die Alphatoluylsäure ist entschieden von der synthetisch dargestellten Säure verschieden, sie schmilzt bei etwa 76°.

Die beiden synthetisch dargestellten Toluylsäuren müssen übrigens ihrer Bildung nach nothwendig verschieden sein. Cannizzaro's Alphatoluylsäure enthält, da sie aus dem Benzylalkohol gewonnen wird, die Gruppe $ЄΘ_2H$ offenbar als Verlängerung der schon vorhandenen Seitenkette; bei der von mir dargestellten Säure ist die Gruppe $ЄΘ_2H$ an die Stelle des Broms getreten, welches im Bromtoluol ein Atom Wasserstoff der Hauptkette ersetzt, und die Säure enthält daher offenbar zwei Seitenketten:

$Є_6H_5 . ЄH_2ЄΘ_2H$	$Є_6H_4(ЄH_3) . ЄΘ_2H$
Alphatoluylsäure	Toluylsäure.

Synthese der Xylylsäure. — Das zu meinen Versuchen angewandte Xylol war aus Steinkohlentheer, und zwar aus einem von Donny bei fabrikmäfsiger Darstellung aufgefangenen Kohlenwasserstoff dargestellt; es wurde genau nach der bei Toluol angegebenen Methode gereinigt. Für das reine Xylol fand ich den Siedepunkt 140°,5 (der ganze Quecksilberfaden im Dampf; Beilstein und Wahlforfs geben den Siedepunkt zu 139° an).

---

*) Diese Annalen LXIII, 287.

**) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, I, 212.

Das von **Beilstein** und **Wahlforfs** schon beschriebene Bromxylol ist sehr leicht darzustellen; sein Siedepunkt wurde zu 207°,5 gefunden (t = 45°, n = 150°, also corrigirt 211°,2; **Beilstein** und **Wahlforfs** fanden 212°).

Für die Synthese der Xylylsäure verfuhr ich genau nach der bei Benzoësäure und Toluylsäure beschriebenen Methode, nur wurde das Bromxylol mit einem bei etwa 120° siedenden Kohlenwasserstoff aus Steinkohlentheeröl verdünnt, weil mir bei höheren Temperaturen die Einwirkung energischer zu sein schien; es ist mir indessen bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, in welchen eine auch nur annähernd quantitative Umwandlung des Bromxylols in die entsprechende Säure stattfindet. Aus der wässerigen Lösung des Productes fällt Salzsäure direct weifse, aus feinen Nadeln bestehende Flocken. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man die Säure rein.

Die Xylylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, und auch in siedendem Wasser löst sie sich weit weniger als Benzoësäure; sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol. Aus siedendem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten in weifsen Nadeln aus. Sie sublimirt leicht in Nadeln. Die sublimirte und die aus Wasser krystallisirte Säure schmolzen beide bei 122°. Ich habe mich durch die Analyse überzeugt, dafs der Säure wirklich die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_2$ zukommt; ich will indefs die specielleren Angaben auf eine spätere Mittheilung verschieben, in welcher ich einige Salze der Xylylsäure zu beschreiben und die Säure selbst mit isomeren Substanzen zu vergleichen beabsichtige.

Ich habe die aus Bromxylol synthetisch dargestellte Säure als Xylylsäure bezeichnet, um daran zu erinnern, dafs sie zum Xylol in derselben Beziehung steht wie die Toluylsäure zum Toluol und wie die Benzoësäure zum Benzol.

Der Theorie nach müssen, wie im ersten Theil dieser Mittheilungen schon erwähnt wurde, vier isomere Säuren von der Formel $\Theta_9H_{10}\Theta_2$ existiren. Es sind :

$\Theta_9H_{10}\Theta_2 = \Theta_6H_3(\Theta H_3)_2 . \Theta\Theta_2H$ = Dimethylphenylameisensäure (Xylylsäure).

„ $= \Theta_6H_4(\Theta_2H_5) . \Theta\Theta_2H$ = Aethylphenylameisensäure (unbekannt).

„ $= \Theta_6H_4(\Theta H_3) . \Theta H_2 . \Theta\Theta_2H$ = Methylphenylessigsäure (unbekannt).

„ $= \Theta_6H_5 . \Theta_2H_4 . \Theta\Theta_2H$ = Phenylpropionsäure (Homotoluylsäure oder Hydrozimmtsäure).

Die eben beschriebene Xylylsäure ist offenbar die erste Modification; es ist Dimethylphenylameisensäure; sie ist mit der Toluylsäure und der Benzoësäure in demselben Sinne homolog wie das Xylol mit Toluol und Benzol. Ich bin eben damit beschäftigt, aus dem synthetisch dargestellten Aethylbenzol die zweite Modification, die Aethylphenylameisensäure, darzustellen; und ich werde dann eine Methode aufsuchen, nach welcher die Darstellung der Methylphenylessigsäure (Methyl-α Toluylsäure) möglich wird. Die vierte der oben angeführten Modificationen ist bereits bekannt, sie ist die aus Zimmtsäure dargestellte Homotoluylsäure (Hydrozimmtsäure).

Besonderes Interesse bieten noch die Oxydationsproducte der Xylylsäure, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin. Der Theorie nach sollten zwei neue Säuren erhalten werden, von welchen die eine mit Terephtalsäure homolog ist, während die andere einer neuen Gruppe von Säuren, den aromatischen Tricarbonsäuren, zugehört. Dieselben Producte, und vielleicht die Xylylsäure selbst, werden Beilstein und Kögler voraussichtlich bei der Oxydation des aus Steinkohlentheer dargestellten Cumols (Trimethylbenzol, Pseudocumol von de la Rue und Müller) erhalten, mit

deren Untersuchung sie, einer vorläufigen Mittheilung nach*), dermalen beschäftigt sind. Man hat :

$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO_2H\\CO_2H\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\\CO_2H\end{cases}$
Trimethylbenzol	Xylylsäure	Homoterephtalsäure	Benzotricarbonsäure.

IV. Bromtoluol und Benzylbromid.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche haben an sich nur untergeordneten Werth; sie gewinnen ihre Bedeutung dadurch, dafs sie einen Fundamentalversuch zur Kritik der im ersten Abschnitt dieser Mittheilungen zusammengestellten theoretischen Ansichten abgeben.

Die schönen Versuche, welche Fittig zur Synthese der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe geführt haben, sind noch frisch im Gedächtnifs der Chemiker. In der Absicht, gemischte Radicale darzustellen, gebildet einerseits aus den Radicalen der gewöhnlichen Alkohole, andererseits aus den Radicalen der Phenole oder der aromatischen Alkohole, hatte Fittig ein Gemenge zweier Bromide oder Jodide mit Natrium behandelt, ähnlich wie diefs Wurtz früher für die intermediären Alkoholradicale aus der Klasse der Fettkörper gethan hatte. Er hatte in Gemeinschaft mit Tollens das Methylphenyl und das Aethylphenyl dargestellt; das erstere zeigte sich identisch mit Toluol, das zweite dagegen wurde als verschieden von Xylol erkannt, und sie sprachen daher die Vermuthung aus, dafs das gleich zusammengesetzte Methyl-*Benzyl* von dem Aethyl*phenyl* verschieden, aber mit dem

*) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, I, 277.

Xylol identisch sein werde. Er sagt dann*) : „ich habe seitdem in Gemeinschaft mit Herrn Glinzer durch Zersetzung eines Gemisches von *Bromtoluol* und Jodmethyl das Methyl*benzyl* dargestellt und in der That gefunden, dafs es verschieden von Aethylphenyl, aber identisch mit Xylol ist.“ Die von Fittig gebrauchten Namen schliefsen, wie mir scheint, den folgenden Ideengang ein : Da nach den Versuchen von Cannizzaro das Chlortoluol identisch ist mit Benzylchlorid, so wird auch das Bromtoluol identisch sein mit Benzylbromid, und man kann also das leichter zugängliche Bromtoluol statt des Benzylbromids zur Darstellung von Benzylverbindungen verwenden.

Niemand wird diesen Schlufs unlogisch finden, und wenn das Resultat nicht mit meinen Theorieen im Widerspruch stünde, so würde auch ich mich nicht dazu entschlossen haben, das Experiment zu Rathe zu ziehen; denn nur der Versuch konnte zeigen, dafs jener Schlufs falsch ist, obgleich er logisch scheint. Die Thatsachen heifsen nämlich so : obgleich das Chlortoluol, nach Cannizzaro, identisch ist mit Benzylchlorid, so ist dennoch das Bromtoluol vom Benzylbromid verschieden, und man kann daher das erstere nicht statt des letzteren anwenden, man kann aus Bromtoluol keine Benzylverbindungen darstellen.

Man versteht leicht die fundamentale Wichtigkeit dieser Verschiedenheit für meine Theorie. Wäre das Bromtoluol identisch mit Benzylbromid, so könnte das Xylol, da es Fittig als identisch mit dem von ihm dargestellten Methylbenzyl erkannt hat, nicht als Dimethylbenzol angesehen werden, wie diefs die oben entwickelte Theorie der Eigenschaften und der Abkömmlinge des Xylols wegen thut. Im Benzylbromid nämlich mufs das Brom nothwendig in der

*) Diese Annalen CXXXIII, 47.

Seitenkette angenommen werden; das Benzylbromid ist Phenylomethylbromid. Wird es mit Methyljodid und Natrium behandelt, so mufs sich, wenn überhaupt Reaction eintritt, das Methyl an die Stelle des Broms, also an die Seitenkette anlagern; das entstehende Radical Methyl-Benzyl ist also Phenylomethylmethyl, es ist wahrscheinlich identisch mit Aethyl-Benzol; aber es kann, weil es *eine* Seitenkette enthält, sicher nicht identisch sein mit Xylol, in dem jedenfalls *zwei* Seitenketten angenommen werden müssen.

Dafs das Bromtoluol bei Behandlung mit Methyljodid und Natrium Xylol liefert, hat Nichts Auffallendes. Das Bromtoluol ist ein Substitutionsproduct des Methylbenzols; es enthält das Brom in der Hauptkette; das Methyl tritt also ebenfalls in diese und es entsteht so Dimethylbenzol (Xylol).

Nach diesen einleitenden Bemerkungen kann ich in Beschreibung der Versuche kurz sein.

A. *Benzylbromid.* — Man erhält das Benzylbromid leicht durch directe Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzylalkohol. Da es mir wesentlich darauf ankam, ein reines Product unter den Händen zu haben, so habe ich zunächst aus völlig gereinigtem Bittermandelöl reinen Benzylalkohol dargestellt. Dieser wurde dann mit einer kalt gesättigten Lösung von Bromwasserstoff vermischt, wobei lebhafte Erwärmung eintrat. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit, um allen Benzylalkohol in Bromid umzuwandeln, nochmals mit Bromwasserstoffgas gesättigt, und unter öfterem Umschütteln mehrere Tage sich selbst überlassen. Dann wurde die untere Schicht, die aus rauchender Bromwasserstoffsäure bestand, abgezogen, die obere mit Wasser und Alkali gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Schon bei der ersten Destillation ging Alles, mit Ausnahme eines höchst unbedeutenden Rückstandes, zwischen 197 und 199°,5 über; das Sieden begann bei 197° und das

Thermometer stieg sehr rasch auf 198°,5. Der bei 199° überdestillirte Antheil, etwa $^{2}/_{3}$ des Ganzen, wurde nochmals mit Chlorcalcium geschüttelt und von Neuem rectificirt. Das Sieden begann wieder bei 197° und die ganze Flüssigkeit destillirte zwischen 197 und 199°,5 über. Ich glaube danach den Siedepunkt des Benzylbromids bei 198 bis 199° annehmen zu können (oder corrigirt 201°,5 bis 202°,5). Ich mufs übrigens noch erwähnen, dafs bei jeder neuen Destillation des Benzylbromids etwas Bromwasserstoffsäure entweicht und dafs die Substanz selbst an der Luft etwas raucht.

Das Benzylbromid ist eine farblose Flüssigkeit; es besitzt im ersten Moment einen angenehm aromatischen Geruch, der anfangs an Kresse und bald an Senföl erinnert; seine Dämpfe reizen dann in furchtbarer Weise zu Thränen. Das spec. Gewicht wurde gefunden : 1,4380 bei 22° (bezogen auf Wasser von 0°).

Das Benzylbromid zeigt ausnehmend leicht doppelte Zersetzung. Bringt man es in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Silber zusammen, so entsteht schon in der Kälte rasch Bromsilber und bei gelindem Erwärmen ist die Reaction in wenig Augenblicken beendet. Genau eben so verhält sich die alkoholische Lösung des Benzylbromids gegen Alkoholnatrium oder alkoholische Kalilösung, gegen essigsaures Kali, Cyankalium, Schwefelkalium u. s. w. In allen Fällen tritt schon in der Kälte Wirkung ein und bei gelindem Erwärmen verläuft die Reaction sehr rasch.

Am Auffallendsten ist die Einwirkung des Ammoniaks. Vermischt man Benzylbromid mit dem doppelten oder dreifachen Volum einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniak in Alkohol, so tritt rasch Erwärmung ein und nach wenigen Minuten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von Tribenzylamin. Da dieser schöne, von Cannizzaro ausführlich untersuchte Körper sehr leicht zu erkennen ist,

so habe ich vorgezogen, diese werthvollen Präparate (Benzylamin, salzsaures Salz, Platinsalz) aufzubewahren, statt sie überflüssigen Analysen zu opfern.

B. *Bromtoluol.* — Die Darstellung des Bromtoluols ist oben gelegentlich der Synthese der Toluylsäure beschrieben worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die schwach aromatisch, dem Toluol etwas ähnlich riecht; seine Dämpfe reizen zwar etwas, aber sehr unbedeutend zu Thränen. Es siedet bei 182°,5 bis 183° (corrigirt 185 bis 185°,5). Das spec. Gewicht wurde gefunden : 1,4109 bei 22° (bezogen auf Wasser von 0°).

Während das Benzylbromid sehr leicht doppelte Zersetzung zeigt, ist das Bromtoluol im Gegentheil sehr beständig. Man kann es mit einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung auf 100° erhitzen, ohne dafs Zersetzung eintritt. Es kann ebenso, bei Anwesenheit von Alkohol, mit Alkoholnatrium, essigsaurem Kali, essigsaurem Silber und Cyankalium längere Zeit auf 100 bis 120° erhitzt werden, ohne dafs Brommetall entsteht. Erhitzt man endlich mehrere Stunden lang auf 250°, so werden zwar nachweisbare Mengen von Bromiden gebildet, aber es findet immer noch keine eigentliche Zersetzung statt. Ob eine solche bei lang anhaltendem Erhitzen auf höhere Temperaturen hervorgerufen werden kann, müssen weitere Versuche lehren; jedenfalls ist die Verschiedenheit des Bromtoluols vom Benzylbromid hinlänglich festgestellt, und wenn das Bromtoluol überhaupt doppelte Zersetzung zu zeigen im Stande ist, so werden die aus ihm erhaltenen Producte wohl eher Kressolderivate, als Benzylverbindungen sein.

Nachdem jetzt das Bromtoluol als verschieden von dem Benzylbromid erkannt worden ist, verdient, wie es scheint, das Chlortoluol eine neue Untersuchung. Man kann gewifs nach den Versuchen von Cannizzaro kaum daran zweifeln, dafs das aus Toluol durch Substitution dargestellte Chlortoluol in höherer Temperatur dieselben Abkömmlinge zu erzeugen im Stande ist, wie das aus Benzylalkohol dargestellte Benzylchlorid. Die absolute Identität beider Körper ist aber dadurch nicht nachgewiesen; es wäre nämlich nicht gerade undenkbar, dafs das Chlortoluol bei den in höherer Temperatur ausgeführten Reactionen durch Umlagerung der Atome in Benzylchlorid übergeht. Diese Annahme scheint zwar defshalb nicht gerade wahrscheinlich, weil Cannizzaro's Versuche bei verhältnifsmäfsig niederen Temperaturen ausgeführt wurden, aber man kann andererseits kaum annehmen, dafs das von Cannizzaro verwendete Chlortoluol, weil in der Hitze dargestellt, gleich von Anfang von dem Product verschieden gewesen sei, welches Deville früher bereitet hatte, indem er Toluol im Dunkeln und in der Kälte mit Chlor sättigte. Diese Hypothese ist namentlich defshalb nicht zulässig, weil Beilstein bestimmt angiebt *), die Producte seien genau dieselben, gleichgültig, ob das Chlor in der Hitze oder in der Kälte auf Toluol einwirke. Jedenfalls verdient der Gegenstand Aufklärung, und ich werde, sobald mir das Material zur Verfügung steht, diese Untersuchung aufnehmen. Der Theorie nach mufs eigentlich das Chlortoluol verschieden sein von dem Benzylchlorid :

$Є_6H_4Cl . ЄH_3$	$Є_6H_5 . ЄH_2Cl$
Chlortoluol	Benzylchlorid.

Geht man nun einen Schritt weiter und betrachtet man die Substanzen von der Formel : $Є_7H_6Cl_2$, so begegnet man

*) Diese Annalen CXVI, 338, Anmerk.

wiederum Körpern, deren Identität oder Isomerie noch zweifelhaft ist. Die Theorie deutet die Existenz dreier verschiedener Verbindungen an. Das aus Toluol durch Substitution dargestellte Bichlortoluol sollte, den Analogieen nach, die beiden Chloratome in der Hauptkette enthalten. Im einfachgechlorten Benzylchlorid ist ein Chlor in der Seitenkette, das andere, in so fern es durch Substitution eingeführt wird, aller Wahrscheinlichkeit nach in der Hauptkette.

Im Chlorbenzol endlich befinden sich beide Chloratome in der Seitenkette und zwar offenbar an dem Platze, den der Sauerstoff des Bittermandelöls (Benzoylhydrürs) einnimmt. Man hat :

$C_6H_3Cl_2 . CH_3$	$C_6H_4Cl . CH_2Cl$	$C_6H_5 . CCl_2H$
Bichlortoluol	Chlorbenzylchlorid	Chlorobenzol.

Das gechlorte Benzylchlorid ist als solches noch nicht dargestellt; wenn aber das Monochlortoluol wirklich mit Benzylchlorid identisch ist, so mufs auch das Bichlortoluol mit Chlorbenzylchlorid identisch sein. Die Frage nach der Identität oder Verschiedenheit des Bichlortoluols und des Chlorbenzols ist mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Beilstein*) hatte beide Körper bestimmt für identisch erklärt; neuere Versuche von Cahours**) und Naquet***) lassen wohl darüber keinen Zweifel, dafs sie nur isomer, aber nicht identisch sind.

Betrachtet man endlich die Verbindungen von der Formel $C_7H_5Cl_3$, so wird die Anzahl der Körper, deren Identität oder Verschiedenheit durch den Versuch festgestellt werden mufs, noch um einen gröfser. Man hat jetzt die folgenden

*) Diese Annalen CXVI, 336.

**) Diese Annalen II. Supplementbd. 253, 306.

***) Daselbst II. Supplementbd. 249, 258.

vier durch ihre Bildungsweise wenigstens verschiedenen Substanzen :

1) Trichlortoluol, durch Substitution aus Toluol.

2) Bichlorbenzylchlorid, als Substitutionsproduct von Benzylchlorid.

3) Monochlorchlorobenzol, als Substitutionsproduct von Chlorobenzol.

4) Benzoësäuretrichlorid, durch Einwirkung von PCl_5 auf Benzoylchlorid.

Das Trichlortoluol sollte, der Darstellung nach, seine drei Chloratome in der Hauptkette enthalten; während im Bichlorbenzylchlorid ein Atom Chlor in der Seitenkette, die beiden anderen in der Hauptkette enthalten sind. Wenn das Chlortoluol wirklich mit dem Benzylchlorid identisch ist, so ist die Identität der beiden Trichloride an sich nachgewiesen.

Das Benzoësäuretrichlorid enthält offenbar seine drei Chloratome in der Seitenkette; es entsteht aus Benzoylchlorid ($C_6H_5 . COCl$) durch Vertretung des Sauerstoffs durch Chlor, genau wie das Chlorobenzol aus Bittermandelöl. Was nun das gechlorte Chlorobenzol angeht, so könnte es auf den ersten Blick zweifelhaft erscheinen, ob das Chlor in den Kern oder in die Seitenkette eintritt. Bedenkt man dann aber, dafs das Bittermandelöl (Benzoylhydrür) bei Einwirkung von Chlor nicht gechlortes Bittermandelöl (Chlorbenzoylhydrür), sondern vielmehr Benzoylchlorür liefert, so wird es wahrscheinlicher, dafs das dem Bittermandelöl analoge Chlorobenzol (Benzochlorylhydrür) eine entsprechende Reaction zeigt, d. h., dafs es ebenfalls den noch vorhandenen Wasserstoff der Seitenkette gegen Chlor austauscht. Das gechlorte

Chlorobenzol und das Trichlorid der Benzoësäure müssen also identisch sein. Man hat demnach :

$C_6H_2Cl_3 . CH_3$	$C_6H_3Cl_2 . CH_2Cl$	$C_6H_5 . CCl_2Cl$
Trichlortoluol	Bichlorbenzylchlorid	Benzoësäuretrichlorid u. gechlortes Chlorobenzol.

Mit diesen aus der Theorie hergeleiteten Ansichten stimmen in der That die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen überein. Nach neueren Versuchen von Limpricht*) ist das gechlorte Chlorobenzol identisch mit dem Trichlorid der Benzoësäure. Das Trichlortoluol dagegen besitzt nach Naquet's Angaben, welchen Limpricht bestimmt, abweichende Eigenschaften. Ein zweifach-gechlortes Benzylchlorid ist als solches bis jetzt nicht dargestellt.

Sollte das Monochlortoluol mit dem Benzylchlorid wirklich identisch sein, so fallen die an Chlor reicheren Abkömmlinge beider zusammen, und es wäre dann von Interesse, die entsprechenden Bromderivate zu untersuchen, da nach den oben mitgetheilten Beobachtungen das Monobromtoluol von dem Benzylbromid bestimmt verschieden ist.

Ich kann diese Mittheilungen nicht schliefsen, ohne meinem Assistenten, Herrn Dr. Glaser, für die werthvolle Hülfe zu danken, die er mir bei Ausführung der beschriebenen Versuche geleistet hat.

*) Diese Annalen CXXXV, 80.

Ueber einige Substitutionsproducte des Phenylalkohols;

von Dr. *Wilhelm Körner.*

(Am 11. Mai der belgischen Academie zu Brüssel auszugsweise mitgetheilt.)

Vor Kurzem hat Kekulé *) eine Theorie entwickelt, welche über die Constitution der aromatischen Verbindungen eben so einfach und elegant Rechenschaft giebt, als sie das eigenthümliche Verhalten dieser Gruppe von Körpern befriedigend erklärt.

Sämmtliche aromatische Verbindungen stellen sich hiernach als nähere oder entferntere Abkömmlinge des Benzols dar, welches gewissermaſsen den Grundstock oder Stammkern derselben bildet. Nach diesen Ansichten soll der Wasserstoff des Benzols vertreten werden können durch andere Elemente, wie Cl, Br oder J, und eben so durch Atomgruppen, wie z. B. das Radical Hydroxyl, wie der Wasserrest $H\Theta$ (das *eurhyzène* von Laurent) in der letzten Zeit mehrfach bezeichnet worden ist. Man kommt so zu folgender Tabelle :

Θ_6H_6	Θ_6H_5Br	$\Theta_6H_4Br_2$	$\Theta_6H_3Br_3$
Benzol	Monobrombenzol	Bibrombenzol	Tribrombenzol
	$\Theta_6H_5(H\Theta)$	$\Theta_6H_4Br(H\Theta)$	$\Theta_6H_3Br_2(H\Theta)$
	Phenylalkohol	Monobromphenylalk.	Bibromphenylalk.
		$\Theta_6H_4(H\Theta)_2$	$\Theta_6H_3Br(H\Theta)_2$
		Brenzcatechin	Monobrombrenzcat.
			$\Theta_6H_3(H\Theta)_3$
			Pyrogallussäure
			u. s. w.

---

*) Bull. soc. chim. 1865, I, 98.

In allen bromhaltigen Abkömmlingen des Benzols sollte zahlreichen Analogieen nach das Brom gegen das Radical Hydroxyl ausgetauscht werden können. Aus den Bromderivaten des Benzols selbst sollte man hierdurch Phenylsäure, Oxyphensäure und Pyrogallussäure erhalten können; die Bromsubstitutionsproducte der Phenylsäure müfsten ebenso Brenzcatechin und Pyrogallussäure, das einfach-gebromte Brenzcatechin Pyrogallussäure liefern u. s. w. Versuche in dieser Richtung liegen bis jetzt verhältnifsmäfsig wenige vor; aus Monobrom- oder Monochlorbenzol hat man sich bis jetzt vergeblich bemüht, Phenylsäure darzustellen. Es liegt diefs wohl nur daran, dafs die Bedingungen, unter denen diese theoretisch an sich sehr wahrscheinliche Umwandlung stattfinden kann, noch nicht ermittelt sind. Nach einzelnen hierher gehörigen Beobachtungen scheint es, als ob eine Umwandlung in dieser Richtung ziemlich schwer und erst bei verhältnifsmäfsig hohen Temperaturen stattfindet.

So hat z. B. Kekulé *) die aus Salicylsäure erhaltene Chlorbenzoësäure, wie auch die nach Peligot's Verfahren dargestellte Brombenzoësäure durch Schmelzen mit Kalihydrat in Salicylsäure übergeführt. Ebenso hat Lautemann **) gezeigt, dafs aus Monojodsalicylsäure durch Einkochen mit sehr concentrirter Kalilauge und Erhitzen bis zum Schmelzen Oxysalicylsäure, und aus Bijodsalicylsäure bei gleicher Behandlung Gallussäure gebildet werden kann. Derselbe Chemiker hat aufserdem schon beobachtet, dafs aus Monojodphenylsäure (durch Erhitzen von Monojodsalicylsäure erhalten) durch Einwirkung schmelzenden Kalihydrats ein sublimirbarer Körper in äufserst kleiner Menge entsteht, den er den Eigenschaften nach für Oxyphensäure hält.

---

*) Diese Annalen CXVII, 159 u. 163.

**) Daselbst CXX, 299 ff.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, die Bildung von Brom- und Jodsubstitutionsproducten der schon Hydroxyl enthaltenden Abkömmlinge des Benzols und deren Ueberführung im hydroxylreichere Derivate desselben zu versuchen, und habe es aufserdem für geeignet gehalten, in einzelnen Fällen diese letztere Reaction umzukehren und den Wasserrest rückwärts durch Chlor oder Brom zu ersetzen. Der Theorie nach mufs nämlich in allen hydroxylhaltenden Abkömmlingen des Benzols ein solcher Austausch möglich sein, und man mufs so schliefslich Verbindungen erhalten, die mit den direct aus Benzol dargestellten Substitutionsproducten identisch sind, falls man nicht in Isomerieen fällt, was die Theorie eben wohl als möglich voraussieht. Ich habe zunächst wesentlich mit Phenylsäure gearbeitet und theile im Folgenden die wichtigsten der bis jetzt gewonnenen Resultate mit.

Das Material zu diesen Versuchen verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Donny, der blendend weifse, sehr schön krystallisirte Phenylsäure in beträchtlichen Quantitäten mir zur Verfügung gestellt hat.

I. *Bromsubstitutionsproducte.*

Durch Behandlung der Phenylsäure mit Brom ist bis jetzt nur die Tribromphenylsäure dargestellt; indirect durch trockene Destillation der entsprechenden Bromsalicylsäuren über Baryt ist eine Monobromphenylsäure und eine Bibromphenylsäure in nicht völlig reinem Zustande erhalten worden. Die beiden letzteren sind nur sehr unvollständig untersucht. Meine Versuche fügen diesen Substitutionsproducten noch eine Tetra- und eine Pentabromphenylsäure hinzu, und zeigen aufserdem, dafs alle *direct* durch Einwirkung von Brom auf Phenylsäure zu erhalten sind.

Monobromphenylsäure. — Cahours *) erhielt diese Verbindung gemengt mit etwas Carbolsäure durch Destillation eines innigen Gemenges von Bromsalicylsäure, feinem Sande und etwas Baryt, und giebt von ihr an, dafs sie eine farblose Flüssigkeit bilde.

Nach folgendem Verfahren erhält man die Monobromphenylsäure leicht und in grofser Menge direct aus Phenylalkohol.

160 Gewichtstheile Brom, das sich in einem Kolben befindet, werden mittelst eines Luftstromes zum Verdampfen gebracht, und die so mit Bromdampf gesättigte Luft wird durch einen zweiten Kolben geleitet, der 94 Theile Phenylsäure enthält. Es ist nöthig, die Phenylsäure kalt zu erhalten. Der Luftstrom läfst sich leicht so reguliren, dafs alles Brom absorbirt wird und nur Bromwasserstoff entweicht. Richtet man den Apparat so ein, dafs die Bromwasserstoffsäure durch Wasser absorbirt wird, so beobachtet man eine eigenthümliche Erscheinung. Das Wasser nämlich, welches zum Auffangen des Bromwasserstoffgases bestimmt, wird sehr bald trübe, und nach längerer Zeit setzt sich ein weifser Körper in Flocken und Fäden in scheinbar sehr reichlicher Menge ab. Dieser Körper, der nach dem Auswaschen und Trocknen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann, besteht der Analyse zufolge aus Tribromphenylsäure.

Die eben beschriebene Methode zur Gewinnung der Monobromphenylsäure ist zeitraubend, liefert aber fast die ganze theoretische Ausbeute, indem nur ein dem Gewicht nach sehr kleiner Theil der Phenylsäure in Tri- und Bibromphenylsäure übergeht. Man stellt die Monobromphenylsäure schneller dar, aber auch mit gröfserem Verlust, wenn man die Phenylsäure in der 6- bis 8fachen Menge Schwefelkoh-

---

*) Ann. chim. phys. XIII, 102.

lenstoff auflöst und dieser gut abzukühlenden Mischung das Brom tropfenweise zufügt. Der Schwefelkohlenstoff wird durch Destillation im Wasserbade möglichst entfernt.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Monobromphenylsäure ist noch unrein, enthält nämlich noch unveränderte Phenylsäure, höher gebromte Phenylsäuren in geringer Menge, Bromwasserstoffsäure und beziehungsweise auch Schwefelkohlenstoff.

Zum Zwecke der Reinigung wird sie in verdünnter Natronlauge gelöst, mit stark verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt und das niederfallende Oel gut mit Wasser gewaschen. Um sie vollkommen rein zu erhalten mufs sie destillirt werden, welche Operation im luftverdünnten Raum vorzunehmen ist, da sie bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke partielle Zersetzung erleidet.

Zur Herstellung des Vacuums habe ich mich mit bestem Erfolge des folgenden Apparates bedient, der in vielen Fällen eine selbst sehr gute Luftpumpe ersetzen kann, vor der er noch den Vorzug hat, dafs er ohne Weiteres die Destillation saurer Körper gestattet. Vgl. Taf. III.

a. Kolben zur Aufnahme der zu destillirenden Flüssigkeit.
b. Liebig'sches Kühlrohr.
c. Vorlage zur Aufnahme des Destillates.
d. Ballon, in welchem das Vacuum durch Absorption der im Apparate enthaltenen Kohlensäure durch caustisches Kali erzeugt wird.
e. Barometerrohr.
f. Cylinder, zur Hälfte mit Quecksilber, zur Hälfte mit Kalilauge von 1,35 bis 1,4 spec. Gew. gefüllt.
g. Kohlensäureapparat.

Die Handhabung des Apparates ist leicht verständlich: Man beginnt damit, durch das Rohr h, welches an einigen Punkten verengt ist, einen Kohlensäurestrom durch den Apparat zu leiten. Wenn alle Luft durch Kohlensäure ver-

drängt ist, was man daran erkennt, dafs das durch e austretende Gas von Kalilauge vollständig absorbirt wird, so stellt man den Cylinder f in der Art vor, dafs das Rohr e beinahe bis aufs Quecksilber hinabreicht, bläst nun mit dem Löthrohre das Rohr h an einer der verengten Stellen zu, und erhitzt rasch einen der Theile des Apparates, um einen Theil der darin enthaltenen Kohlensäure auszutreiben. Beim Erkalten entsteht dann ein luftverdünnter Raum, der das Steigen der Kalilauge im Rohre e zur Folge hat. Wenn fast alle im Cylinder enthaltene Kalilauge in die Kugel d hinaufgestiegen ist, wird der Cylinder so weit gehoben, dafs das Barometerrohr ins Quecksilber eintaucht. Die Kalilauge absorbirt äufserst rasch die im Apparate enthaltene Kohlensäure, das Vacuum entsteht in wenigen Augenblicken, und das Quecksilber im Rohre e steigt zu einer Höhe, die 750 MM. übersteigen kann. Die Kalilauge kann nicht durch Natronlauge ersetzt werden.

Die Monobromphenylsäure siedet unter 22 MM. Druck constant bei 132°, unter 9 MM. Druck bei 118° *). In reinem Zustande stellt sie eine farblose ölartige Flüssigkeit dar, die im leeren Raume ohne Zersetzung flüchtig ist. Bei — 18° konnte sie nicht zum Erstarren gebracht werden. Die geringste Menge Staub u. s. w. färbt sie braun. Ihr spec. Gewicht wurde bei 30° C. zu 1,6606 gefunden (Wasser von 0° als Einheit genommen). Sie hat einen unangenehmen penetranten Geruch, ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen in jedem Verhältnisse in Alkohol, Aether, Benzol und Schwe-

*) Es erschien mir von Interesse, den Siedepunkt dieser Säure mit dem der Phenylsäure zu vergleichen. Ich habe indessen den Siedepunkt der letzteren nicht unter niederem Drucke als 40 MM. bestimmen können, weil das Kühlen unmöglich wird. Phenylsäure siedet bei 40 MM. constant bei 102°.

felkohlenstoff. Auf die Haut gebracht erzeugt sie augenblicklich eine weifse Blase.

Analysen :

I. 0,4421 Grm. gaben 0,6727 Kohlensäure und 0,1242 Wasser.

0,2851 Grm. gaben nach Carius' Methode 0,2973 Bromsilber und 0,0071 metallisches Silber.

II. 0,4162 Grm. gaben mit Natriumamalgam 0,4550 Bromsilber.

Die Formel C_6H_5BrO verlangt :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_6	72	41,61	41,48	—
H_5	5	2,90	3,12	—
Br	80	46,24	46,19	46,51
O	16	9,25	—	—

Die Monobromphenylsäure vereinigt sich mit Alkalien zu Salzen, die in Wasser sehr löslich sind und wenig erquickliche Eigenschaften besitzen.

Erhitzt man sie mit der äquivalenten Menge reinen Natronhydrates und überschüssigem Jodäthyl einige Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100 bis 120°, so geht sie in den Methyläther über. Der *Monobromphenylsäure-Methyläther* stellt nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Destilliren ein farbloses dünnflüssiges Liquidum dar, welches ätherartig riecht, brennend gewürzhaft schmeckt und bei 223° (corr.) ohne Veränderung zu erleiden siedet.

Wird Monobromphenylsäure mit weingeistiger Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 160 bis 180° erhitzt, so entsteht rosolsaures Kali.

Ist das Kalihydrat in bedeutendem Ueberschusse vorhanden, so wird Phenylsäure regenerirt.

Durch Salpetersäure wird die Monobromphenylsäure sehr leicht zerstört; trägt man aber die Verbindung in ein kalt gehaltenes Gemenge von Kalisalpeter und Schwefelsäure ein, läfst 5 Minuten einwirken und giefst dann Alles in viel Was-

ser, so erhält man neben Brompikrin eine harzartige Masse, die ein nitrirtes Bromsubstitutionsproduct in unreinem Zustande darstellt. Zum Zwecke der Reinigung wird diese Masse in der Kälte mit Kalilauge übergossen, wodurch sie sich in ein roth gefärbtes Kalisalz verwandelt, das erst mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf mit etwas Alkohol ausgekocht, und endlich aus siedendem Wasser wiederholt umkrystallisirt wird. Das so entstandene Kaliumsalz hat die Zusammensetzung : $\Theta_6H_2Br(N\Theta_2)_2K\Theta$. Es ist wasserfrei. Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,5662 Grm. verloren bei 100° nur 0,0009 Wasser.

0,5653 Grm. gaben 0,1587 schwefelsaures Kalium.

0,2862 Grm. gaben AgBr und Ag.

	berechnet		gefunden
Θ_6	72	23,90	—
H_2	2	0,66	—
Br	80	26,56	26,49
N_2	28	9,30	—
K	39,2	13,04	12,64
Θ_5	80	26,56	—

Das *brombinitrophenylsaure Kalium* bildet aus heifsem Wasser krystallisirt prachtvolle grün metallisch glänzende lange Nadeln, die die gröfste Aehnlichkeit mit Murexid haben. Das Salz zeigt ein sehr lebhaftes Farbenspiel von Grün in Braunroth. Beim Erhitzen verpufft diese Verbindung, doch viel schwächer als pikrinsaures Kalium. In kaltem Wasser, kaltem oder kochendem Weingeist ist es sehr wenig löslich; in kochendem Wasser löst es sich reichlicher, beim Erkalten fast vollständig wieder anschiefsend.

Versetzt man eine heifse wässerige Lösung dieses Salzes mit Salzsäure und läfst langsam erkalten, so erhält man goldgelbe lange Nadeln der *Brombinitrophenylsäure*.

Diese Säure schmilzt bei 78°, ist bei vorsichtigem Erhitzen unverändert flüchtig, färbt die Haut erst gelb, später

roth. An der Luft liegend färbt sie sich (durch Ammoniak?) bald roth. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, aus dem sie beim Erkalten in sehr glänzenden Nadeln anschiefst.

Diese Säure hat gleiche Zusammensetzung mit der *Binitrobromphenylsäure* von Laurent *), welche dieser Chemiker durch Behandlung der Binitrophenylsäure mit Brom erhielt. Ob beide Säuren identisch oder aber nur isomer sind, wage ich für den Augenblick noch nicht zu entscheiden; doch bin ich geneigt, sie für verschieden zu halten.

Das Kaliumsalz der Binitrobromphenylsäure enthält nach Laurent 2 Molecule $H_2\Theta$ und stellt gelbe lange Blätter dar, während das Kaliumsalz der Brombinitrophenylsäure nur wasserfrei erhalten werden konnte.

Bibromphenylsäure. — Die Bibromcarbolsäure bildet nach Cahours **), der sie durch Destillation von Bibromsalicylsäure über Sand und Baryt erhielt, ein in der Kälte krystallisirendes Oel. Ueber die Eigenschaften dieses Körpers hat er weitere Angaben nicht gemacht.

Zur Gewinnung der Bibromphenylsäure wird Monobromphenylsäure oder Phenylsäure in derselben Weise mit der erforderlichen Menge Brom behandelt, wie diefs für die Monobromphenylsäure beschrieben ist. Das Product wird im luftverdünnten Raume destillirt und die unter 11 MM. Druck bei 154° übergehende Parthie gesondert aufgefangen.

Man erhält so die Bibromphenylsäure als eine blendend atlasglänzende Krystallmasse, die bei 40° schmilzt und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur umsublimirt. Sie besitzt einen schwachen, aber sehr unangenehmen und äufserst an-

*) Rev. scient. VI, 65.

**) a. a. O.

haftenden Geruch. Kleider und Haare werden auf sehr lange Zeit davon imprägnirt. Unter gewöhnlichem Drucke ist sie dem gröfsten Theile nach unzersetzt flüchtig; im luftverdünnten Raume läfst sie sich bis zum letzten Tropfen ohne Zersetzung destilliren. Sie ist so gut wie unlöslich in Wasser, dagegen äufserst löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0,4406 Grm. gaben nach Carius' Methode 0,6527 Bromsilber und 0,0028 metallisches Silber.

Diefs giebt 63,45 pC. Brom; Bibromphenylsäure verlangt 63,49 pC.

Erwärmt man Bibromphenylsäure mit der genau erforderlichen Menge reinen Aetzkali's (dessen Wassergehalt man kennt) und einigen Tropfen Wasser gelinde und läfst erkalten, so erhält man weifse schöne Warzen von *bibromphenylsaurem Kalium*, die sehr zerfliefslich sind.

Schmilzt man äquivalente Mengen Bibromphenylsäure und Aetznatron mit überschüssigem Jodmethyl in ein Rohr ein und erhitzt einige Stunden auf 100 bis 120°, so scheiden sich reichliche Mengen von Jodnatrium aus und es entsteht der *Methyläther der Bibromphenylsäure*. Durch Waschen mit Wasser und Rectificiren ist er leicht rein zu erhalten. Er siedet bei 272° und schmilzt bei 59°. Aus Alkohol krystallisirt er in perlglänzenden Schuppen. Durch Schmelzen, theilweises Erstarrenlassen und Abgiefsen des Flüssigen erhält man mit Leichtigkeit halbzollgrofse durchsichtige rhombische Tafeln von aufserordentlichem Glanze. Aus Jodäthyl oder Jodmethyl wird er durch Erkalten in derselben Form erhalten. Dieser Körper ist identisch mit dem von Cahours *) durch Einwirkung von Brom auf Anisol erhaltenen *Bibromanisol*. Cahours giebt den Schmelzpunkt zu 54°.

*) Ann. chim. phys. X, 356; diese Annalen LII, 330.

Die Bibromphenylsäure wird durch Salpetersäure leicht in Pikrinsäure übergeführt. Trägt man aber in ein kalt zu haltendes Gemenge von Kalisalpeter und Schwefelsäure Bibromphenylsäure ein und giefst das Gemenge nach 5 Minuten in viel Wasser, so erhält man Bibromnitrophenylsäure als orangerothe Masse. Ein Theil der Bibromphenylsäure liefert hierbei Brompikrin.

Die rohe Säure wird mit Wasser gewaschen, in welchem sie äufserst schwer löslich ist, und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Sie schiefst beim Erkalten fast vollständig in schmutzig gelben Warzen an. Diese Säure ist noch nicht vollständig rein. Man führt sie in das Kaliumsalz über, welches in kaltem Wasser aufserordentlich schwer löslich, in kochendem Wasser viel leichter und in Weingeist noch leichter löslich ist.

Aus Wasser durch Erkalten krystallisirt, stellt sich das bibromnitrophenylsaure Kalium in prachtvollen, scharlachrothen Nadeln dar, die in gewisser Richtung angesehen goldgelben Metallglanz zeigen; aus Weingeist erhält man durch freiwilliges Verdunsten viel dunkler rothe garbenförmig gruppirte Nadeln, die grünen Metallglanz besitzen. Die wässerige und weingeistige Lösung dieses Salzes ist roth. Das Salz ist wasserfrei.

Analysen :

0,4302 Grm. verloren bei 100° nur 0,0011 Wasser, entsprechend 0,2 pC.

0,4291 Grm. gaben 0,1091 schwefelsaures Kalium.

0,2296 Grm. gaben 0,2478 Bromsilber und 0,0054 metallisches Silber.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C_6	72	21,40	—
H_2	2	0,60	—
Br_2	160	47,73	47,65
N	14	4,15	—
K	39,2	11,69	11,65
O_3	48	14,43	—

Die heifse wässerige Lösung dieses Salzes läfst auf Zusatz von Salzsäure (Salpetersäure ist nicht anwendbar, weil sie die Säure sogleich zerstört) die *Bibromnitrophenylsäure* als blafsgelbes Pulver ausfallen, das in Wasser ausnehmend schwer löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man sie in grofsen Prismen, die bei 119° schmelzen, sich leicht sublimiren lassen und bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung destillirt werden können. Auch mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, so dafs sie aus der wässerigen Lösung durch Eindampfen nicht erhalten werden kann. Sie färbt die Haut gelb.

0,2900 Grm. gaben 0,3598 Bromsilber und 0,0063 metallisches Silber. Diefs entspricht 53,69 pC. Brom. Die Bibromnitrophenylsäure verlangt 53,87 pC.

Durch Vermischen verdünnter Lösungen von bibromnitrophenylsaurem Kalium und Chlorbaryum erhält man das Baryumsalz als orangerothen Niederschlag. Nimmt man die Fällung heifs vor und sind die Lösungen sehr verdünnt, so erhält man das Salz in kleinen Nädelchen krystallisirt. Das Silbersalz ist ein braunrother Niederschlag, der die gröfste Aehnlichkeit mit neutralem chromsaurem Silber hat.

Der *Methyläther* der Bibromnitrophenylsäure bildet sich durch Uebergiefsen des Bibromphenylsäuremethyläthers mit rother rauchender Salpetersäure. Nach kurzer Zeit findet Lösung statt. Wasser fällt aus dieser Auflösung den nitrirten Aether aus. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol wird er leicht in langen farblosen, fast diamantglänzenden Nadeln erhalten. Er ist sehr beständig und wird durch weingeistige Kalilösung erst durch langes Sieden verseift.

Tribromphenylsäure. — Die Tribromphenylsäure ist das am Besten gekannte Glied unter den Bromsubstitutionspro-

ducten der Phenylsäure. Laurent *) erhielt sie 1841 durch Behandlung von Carbolsäure mit überschüssigem Brom, Cahours **) durch trockene Destillation der Tribromsalicylsäure über Baryt, und endlich Erdmann durch Einwirkung von Brom auf Indigblau bei Gegenwart von Wasser. Man erhält sie am Leichtesten durch Eintropfen von Brom in Phenylsäure, indem man anfangs abkühlt und gegen das Ende hin die Einwirkung durch gelindes Erwärmen unterstützt. Beim Erkalten entsteht eine sehr feste krystallinische Masse von gelblicher Farbe. Dieselbe wird in siedendem Weingeist gelöst, filtrirt und durch Erkalten krystallisirt. Man wirft auf ein Filter, prefst aus, löst in viel heifsem Weingeist und fügt dieser Lösung so viel Wasser zu, dafs eine permanente Fällung noch nicht entsteht. Die Tribromphenylsäure scheidet sich beim Erkalten in haarfeinen sehr langen Nadeln aus. Sie ist weifs, hat Seidenglanz, schmilzt bei 95° und ist leicht sublimirbar. Die Säure ist fast geruchlos, sehr löslich in Weingeist, kaum löslich in Wasser. Mit Basen bildet sie Salze, die zum Theil gut krystallisirbar sind.

0,1861 Grm. gaben 0,2926 Bromsilber und 0,0129 metallisches Silber. Diefs entspricht 72,06 pC. Brom. Tribromphenylsäure verlangt 72,15 pC.

Tetrabromphenylsäure. — Erhitzt man Tribromphenylsäure mit einem Molecul Brom in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 170 bis 180°, so verschwindet die Farbe des Broms. Beim Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von Bromwasserstoff und in der Röhre bleibt eine stark gefärbte krystallinische Masse, die ein neues Bromsubstitutionsproduct der Phenylsäure darstellt. Da diese Säure sich nur sehr schwer reinigen läfst, so ist es nöthig, reine

*) Ann. chim. phys. III, 211; diese Annalen XLIII, 212.

**) a. a. O.

Tribromphenylsäure anzuwenden und das Erhitzen so lange zu wiederholen, als noch Bromwasserstoff gebildet wird. Das Product wird gepulvert mit Wasser gewaschen und so lange aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bis es fast farblos erscheint. Man beseitigt beim Umkrystallisiren die erste und letzte Portion, und unterwirft schliefslich den Theil von mittlerer Löslichkeit der Sublimation. Die so gewonnene Säure hat die Zusammensetzung der vierfach-gebromten Phenylsäure. Sie krystallisirt aus Alkohol, in dem sie sehr löslich ist, in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 120° schmelzen und bei dieser Temperatur bereits sublimiren. Sehr geringe Mengen von Tribromphenylsäure erniedrigen den Schmelzpunkt bedeutend.

0,2213 Grm. gaben nach Carius' Methode 0,3933 Bromsilber und 0,0075 metallisches Silber. Hieraus berechnet sich der Bromgehalt zu 78,12 pC. Die Tetrabromphenylsäure enthält 78,05 pC. Brom.

Pentabromphenylsäure. — Durch Erhitzen der vorigen Verbindung oder von Tribromphenylsäure mit überschüssigem Brom während mehrerer Tage auf 210 bis 220 im zugeschmolzenen Rohr erhält man eine sehr schön krystallisirte Masse neben verflüssigter Bromwasserstoffsäure. Beim Oeffnen entweicht die letztere und nimmt ziemlich das etwa noch vorhandene Brom mit fort. Die Masse wird gepulvert und wiederholt aus siedendem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Sie ist weniger sehr schwer als vielmehr sehr träge in Schwefelkohlenstoff oder Alkohol löslich. Aus der alkoholischen Lösung erhält man lange concentrisch gruppirte Nadeln; aus Schwefelkohlenstoff schiefst die Verbindung in sehr grofsen diamantglänzenden Nadeln an. Sie schmelzen bei 225° und sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in schneeartigen Flocken oder farrnkrautartigen Blättchen. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Mit Basen giebt sie

schwer lösliche Salze, die ich für den Augenblick nicht weiter untersucht habe.

0,5464 Grm. gaben nach Carius' Methode 1,0311 Bromsilber und 0,0118 metallisches Silber. Hieraus berechnen sich 81,88 pC. Brom. Pentabromphenylalkohol enthält 81,79 pC.

Erwärmt man Pentabromphenylsäure mit starker Salpetersäure, so färbt sie sich roth, löst sich gröfstentheils auf, und nach Beendigung der ziemlich stürmischen Reaction erhält man gelbe krystallinische Schuppen, die sich durch Wasserzusatz noch vermehren. Nimmt man die Einwirkung in einer Retorte vor, so geht eine reichliche Menge von Brompikrin über. Der Retorteninhalt wird auf ein Filter geworfen, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Er besteht jetzt aus goldglänzenden Blättchen, die die gröfste Aehnlichkeit mit Jodblei haben. In gelinder Wärme sublimirt diese Verbindung in blafsgelben Flittern. Folgenden Analysen nach ist dieser Körper Nichts anderes als Bromanil.

0,3456 Grm. gaben 0,2146 Kohlensäure und 0,0026 Wasser, entsprechend 16,91 pC. Ɵ und 0,06 pC. H.

0,2851 Grm. gaben 0,4995 Bromsilber und 0,0029 metallisches Silber.

Diefs macht auf 100 :

	berechnet	gefunden
$Ɵ_6$	16,98	16,91
Br_4	75,50	75,27
$Θ_2$	7,50	—

Man bekommt hiernach bei Einwirkung von Salpetersäure auf Pentabromphenylsäure dieselben Endproducte, welche Stenhouse bei Behandlung von Pikrinsäure mit überschüssigem Brom erhielt.

II. *Jodsubstitutionsproducte.*

Da es mir wesentlich um die Bildung von Hydroxylderivaten zu thun war, so habe ich mich nach einer Methode

umgesehen, die Jodsubstitutionsproducte leicht herzustellen, weil ich besonders von diesen ein günstiges Resultat erwartete, indem diese nämlich im Allgemeinen den Austausch des Haloïdes gegen andere Elemente und Atomgruppen leichter gestatten, als die analogen Brom- oder Chlorverbindungen. Die Jodsubstitutionsproducte der Phenylsäure sind bis jetzt verhältnifsmäfsig wenig untersucht. Die Trijodphenylsäure ist von Lautemann *) als Nebenproduct bei Darstellung der Jodsalicylsäuren erhalten worden, die Monojodphenylsäure erhielt derselbe Chemiker unrein und in geringer Menge als Zersetzungsproduct der Monojodsalicylsäure. Nach Schützenberger **) entsteht Monojodphenylsäure neben Bijodphenylsäure bei Einwirkung von Chlorjod auf Phenylalkohol ***). Dafs bei der von Lautemann angewandten Reaction die Substitution nicht bei directer Einwirkung des Jodes erfolgt, dafs vielmehr die Jodsubstitutionsproducte erst bei dem zur Reinigung in Anwendung gebrachten Verfahren (Behandlung mit Kalilauge und Salzsäure) entstehen, ist von Kekulé nachgewiesen worden. Dieselben Bemerkungen sind offenbar auch auf das Verfahren von Schützenberger anwendbar. Das eigentliche Product entsteht erst bei der späteren Behandlung mit Alkali und Säure, während bei der directen Einwirkung von Chlorjod auf Phenylalkohol be-

---

*) Diese Annalen CXX, 299 ff.

**) Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris (Strassbourg 1863), p. 50.

***) Seit Beendigung dieser Arbeit hat Schützenberger weitere Angaben über Gewinnung von Trijodphenylsäure aus Phenylalkohol und Chlorjod gemacht, die dem bisher Bekannten nichts Wesentliches zufügen. Aufserdem erhielt P. Griefs durch Zersetzung des aus Jodanilin erhaltenen Diazojodbenzols eine Monojodphenylsäure, die er als fest und krystallisirbar beschreibt. Sie ist vielleicht nur isomer mit dem von mir erhaltenen Substitutionsproduct.

trächtliche Mengen von Jod in Freiheit gesetzt werden, wie diefs auch Schützenberger bereits beobachtet hat.

Ich will übrigens bei der Gelegenheit noch erwähnen, dafs die von Lautemann angewandte Methode bereits vor langer Zeit von Piria*) in einem ganz ähnlichen Falle benutzt worden ist. Piria erhielt nämlich, als er Mononitrosalicylsäure mit Jod und Kalilauge behandelte, Bijodnitrophenylsäure.

Directe Bildung von Jodphenylsäuren durch Einwirkung von Jod auf Phenylsäure konnte nach dem, was Kekulé**) über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Jodsubstitutionsproducte veröffentlicht hat, nicht wohl erwartet werden; dagegen machten es die Angaben desselben Forschers über die Bildung der Jodsalicylsäuren in hohem Grade wahrscheinlich, dafs bei gleichzeitiger Einwirkung von Jod und Jodsäure, gleichgültig in welchen Bedingungen, auf Phenylalkohol Vertretung von Wasserstoff durch Jod erfolgen würde. Der Versuch hat diese Vermuthung vollkommen bewahrheitet.

Monojodphenylsäure. — Zur Darstellung der Monojodphenylsäure läfst man Jod und Jodsäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali in verdünnter Lösung auf Phenylsäure einwirken.

Jod, Jodsäure und Phenylalkohol werden in den durch folgende Gleichung angegebenen Verhältnissen angewandt :

$$5\,C_6H_6O + 2\,J_2 + HJO_3 = 5\,C_6H_5JO + 3\,H_2O.$$

Man löst vortheilhaft zuerst das Jod und die Jodsäure in sehr verdünnter Kalilauge auf, fügt die Phenylsäure hinzu und säuert dann das Ganze unter stetem Umrühren und nach und nach mit verdünnter Salzsäure an. Hierdurch fällt ein stark gefärbtes Oel zu Boden, welches hauptsächlich aus

*) Compt. rend. de l'Acad. XVII, 187 (1843).

**) Diese Annalen CXXXI, 221 ff.

Monojodphenylsäure besteht, zugleich aber auch schon Trijodphenylsäure enthält. Dieses Oel wird zuerst mit Wasser gewaschen und dann wiederholt mit Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt ist, ausgekocht, wodurch die Trijodphenylsäure gelöst wird. Das zurückbleibende Oel wird abermals in sehr verdünntem Kali gelöst und durch Salzsäure abgeschieden. Es fällt dann fast farblos aus. Es erstarrt bei Winterkälte. Es riecht stark und äufserst unangenehm. Mit Alkalien vereinigt es sich zu Salzen, die in den concentrirten Lösungen der Alkalien unlöslich sind. Kohlensäure zersetzt diese Salze. Salpetersäure scheidet daraus sehr schnell Jod aus. Mit Salpeter- und Schwefelsäure in derselben Weise behandelt, wie dies für die Monobromphenylsäure angegeben ist, liefert sie ein krystallisirbares Nitroproduct; doch wird immer ein grofser Theil durch Ausgabe von Jod zerstört.

Trijodphenylsäure. — Die Phenylsäure hat besondere Neigung, diese Verbindung zu erzeugen, so dafs, wie schon bei der Monojodphenylsäure erwähnt, bei Darstellung der letztgenannten Verbindung gleichzeitig Trijodphenylsäure entsteht. Man erhält sie genau wie die Monojodphenylsäure, nur müssen selbstverständlich die Quantitäten der anzuwendenden Materialien geändert werden. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich die Trijodphenylsäure als grauweifse flockige Masse aus. Sie wird durch Umkrystallisiren aus 50 procentigem Weingeist gereinigt. So erhalten krystallisirt sie manchmal in kleinen verfilzten farblosen Nadeln, zuweilen in sehr grofsen plattgedrückten Nadeln, ähnlich wie Benzoësäure. Sie hat namentlich in der letzten Form einen sehr hohen Glanz. Sie schmilzt bei 156^0 und zersetzt sich bei der Sublimation. Ihr Geruch ist schwach, unangenehm und sehr anhaftend.

0,6101 Grm. gaben 0,9109 Jodsilber. Hieraus berechnen sich 80,67 pC. Jod. Trijodphenylsäure enthält 80,7 pC. Jod.

III. *Substitutionsproducte der Phenylsäure, welche das Radical Hydroxyl enthalten.*

Ich habe bereits oben erwähnt, dafs Lautemann beim Einkochen von Jodphenylsäure mit sehr concentrirter Kalilauge und Erhitzen bis zum Schmelzen einen Körper erhielt, den er seinen Eigenschaften nach als Brenzcatechin erkannte. Lautemann *) giebt darüber Folgendes an :

„Es ist mir auch gelungen, Brenzcatechin aus der Jodphenylsäure zu erhalten, dadurch, dafs ich diese mit Kalilauge in derselben Weise behandelte, wie ich diefs für die Monojodsalicylsäure beschrieben habe. Selbstverständlich konnten die so gebildeten Mengen nur sehr geringe sein, da das Brenzcatechin, das fast eben so empfindlich gegen Kali wie Pyrogallussäure ist, hier unter für sein Bestehen so ungünstigen Bedingungen gebildet wird. Ich habe das so dargestellte Brenzcatechin an seinem Verhalten gegen Eisenchlorid, salpetersaures Silber und an seiner Krystallform erkannt."

Die nachfolgend beschriebenen Versuche zeigen, dafs diese Umwandlung durchaus nicht so schwierig ist, und sie beweisen aufserdem, dafs neben dem Brenzcatechin zugleich auch Hydrochinon, und zwar in überwiegender Menge, entsteht. In welcher Weise die Bildung von Hydrochinon neben Brenzcatechin zu interpretiren ist, lasse ich für den Augenblick unentschieden, und erinnere jetzt nur daran, dafs das gleichzeitige Auftreten dieser beiden Verbindungen schon von mehreren Chemikern beobachtet worden ist.

Trägt man Monojodphenylsäure in schmelzendes Aetzkali, dem so viel Wasser zugesetzt ist, dafs die Mischung einen

*) a. a. O.

Schmelzpunkt von 165⁰ zeigt *), so tritt fast momentan alles Jod aus der Verbindung aus und wird durch das Radical Hydroxyl ersetzt. Wenn eine kleine Probe, in verdünnte Salzsäure gegossen, keine Jodphenylsäure mehr abscheidet, ist die Reaction beendet, und man giefst dann den Inhalt des Gefäfses in verdünnte Salzsäure, filtrirt die saure Lösung und schüttelt sie mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine braun gefärbte Krystallmasse zurück, die sich durch Auspressen schon ziemlich entfärbt. Der Prefskuchen wird in Wasser gelöst, von einer ölartigen Substanz durch ein benetztes Filter befreit, und ist dann durch Umkrystallisiren leicht farblos zu erhalten. Diese Krystalle bestehen aus einem Gemenge von *Hydrochinon* und *Brenzcatechin*. Diese beiden Körper werden leicht dadurch von einander getrennt, dafs man die verdünnte wässerige Lösung mit Bleizucker fällt.

Das Brenzcatechin bildet unlösliches Brenzcatechinblei, das Hydrochinon bleibt in Lösung. Ein Ueberschufs von essigsaurem Blei ist sorgfältig zu vermeiden, weil das Brenzcatechinblei darin nicht unlöslich ist.

Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung bei sehr gelinder Wärme erhält man Krystalle von Oxyphensäure. Sie färbte Eisenchlorid dunkelgrün, reducirte salpetersaures Silber kalt und färbte sich mit Kali an der Luft grün. Sie schmilzt bei 107⁰. Die Analyse derselben führte zu folgenden Zahlen :

0,3374 Grm. lieferten mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt 0,8086 Kohlensäure und 0,1707 Wasser.

---

*) Das Aetzkali des Handels schmilzt häufig unter 165⁰. Es mufs dann selbstverständlich noch eingekocht werden.

	berechnet	gefunden
Θ_6	65,45	65,80
H_6	5,46	5,59
Θ_2	29,09	—

Durch Behandlung der vom Brenzcatechinblei abfiltrirten Lösung mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Eindampfen erhält man reichliche Mengen eines anderen Körpers, der sich der Analyse und seinen Eigenschaften nach als Hydrochinon ausgewiesen hat.

Der Schmelzpunkt desselben wurde zu 165° gefunden. Er färbte Kalilauge braun, reducirte kalt salpetersaures Silber. Ich habe mich auch von seiner Ueberführbarkeit in grünes Hydrochinon überzeugt. Die Ausbeute an Hydrochinon ist äufserst beträchtlich.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,2240 Grm. gaben 0,1128 Wasser und 0,5360 Kohlensäure.

	berechnet	gefunden
Θ_6	65,45	65,28
H_6	5,46	5,60
Θ_2	29,09	—

IV. *Bromide der gebromten Phenylsäuren.*

Die Ersetzung von Hydroxyl durch Halogene ist seit Gerhardt bekannt. Ich habe einige Versuche in der Richtung angestellt, die ich, obgleich sie nicht völlig abgeschlossen sind, dennoch hier einschalten will. Es lag ursprünglich im Plane, diesen Versuchen eine gröfsere Ausdehnung zu geben, und namentlich die Producte mit den durch directe Substitution aus Benzol erhaltenen Producten zu vergleichen. Dieser Gegenstand ist in der Zwischenzeit von Mayer aufgenommen worden *).

*) Vgl. S. 219 ff.

Wird Monobromphenylsäure mit Pentabromphosphor behandelt, so können je nach Umständen verschiedene Producte entstehen. Erhitzt man nämlich längere Zeit sehr gelinde, so verhält sich der Fünffach-Bromphosphor wie Dreifach-Bromphosphor und freies Brom. Das Brom wirkt substituirend auf die Phenylsäure ein und der Dreifach-Bromphosphor bleibt unangegriffen :

$$C_6H_5BrO + PBr_5 = C_6H_4Br_2O + HBr + PBr_3.$$

Erhitzt man aber gleich von Anfang lebhaft, so erhält man neben Bromwasserstoffsäure und Phosphoroxybromid ein Gemenge verschiedener Bromsubstitutionsproducte des Benzols, die ich ihrer geringen Menge wegen nicht weiter trennen konnte.

Aus Tribromphenylsäure entsteht bei Einwirkung von Phosphorpentabromid eine Verbindung von der Zusammensetzung des *Quadribrombenzols*, neben Bromwasserstoffsäure und Phosphoroxybromid. Nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser wird es aus Weingeist umkrystallisirt, aus dem es in langen glänzenden Nadeln anschiefst. Dieses Product scheint von dem direct dargestellten Quadribrombenzol verschieden zu sein; wenigstens zeigte es nach sehr vielfachem Umkrystallisiren und Sublimiren immer einen Schmelzpunkt von 96°, während sein Isomeres einen sehr beträchtlich höheren Schmelzpunkt besitzt.

Die Analyse gab :

0,3924 Grm. lieferten 0,7209 Bromsilber und 0,0135 metallisches Silber. Diefs entspricht 81,02 pC. Brom. Das Quadribrombenzol enthält 81,22 pC.

Diese Arbeit wurde in Prof. Kekulé's Laboratorium ausgeführt. Möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer für den mir in reichem Mafse zu Theil ge-

wordenen Rath, sowie für die Bereitwilligkeit, mit der sein Laboratorium seit langer Zeit mir zur Verfügung gestellt war, meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Gent, Juli 1865.

Ueber einige Substitutionsproducte des Benzols;

von *August Mayer.*

Die Kekulé'schen Theorieen über die Constitution der sogenannten aromatischen Verbindungen bieten neben anderen Vortheilen auch den, dafs sie einestheils die in dieser Gruppe so häufig beobachteten Isomerieen erklären, anderentheils eine grofse Anzahl neuer Isomerieen voraussehen.

War es nun an und für sich schon interessant, auf die gebromten Phenylsäuren Bromphosphor einwirken zu lassen, und zu untersuchen, ob die entstehenden Körper isomer oder identisch mit den durch directe Substitution gewonnenen Derivaten des Benzols sind, so wurde diese Untersuchung um so interessanter, seitdem Kekulé auf die mögliche Verschiedenwerthigkeit der Wasserstoffplätze im Benzol aufmerksam gemacht hat.

Ich habe in dieser Beziehung einige Versuche angestellt und lasse die Resultate derselben hier folgen.

Monobrombenzol oder Phenylbromid : G_6H_5Br. — Das Monobrombenzol wurde zuerst von Couper *) durch Ein-

---

*) Diese Annalen CIV, 225.

wirkung von Bromdampf auf siedendes Benzol erhalten. Später wurde dasselbe Substitutionsproduct von Fittig *) durch längeres Zusammenstellen von Brom und Benzol dargestellt. Das Phenylbromid, durch Destillation von Phenylsäure mit Bromphosphor bereitet, ist von Riche **) beschrieben worden.

Die ausführlichen Versuche, die von den genannten Chemikern über das Monobrombenzol und das Phenylbromid angestellt worden, haben die Identität dieser beiden Körper unzweifelhaft gemacht.

Während Couper den Siedepunkt offenbar zu niedrig, nämlich bei 150° angiebt, während Fittig ihn bei 152 bis 154° fand, führt Riche an, dafs er ein Product erhalten, das bei 155 bis 166° übergegangen sei. Es ist mir nun zwar auch nicht gelungen, für das Phenylbromid einen ganz constanten Siedepunkt zu erhalten, doch ging der gröfste Theil des Productes bei 156°,5 über und habe ich auch diesen Theil zur Analyse benutzt.

0,1433 Grm. Substanz gaben 0,2396 Kohlensäure und 0,0451 Wasser ***).

0,1470 Grm. Substanz gaben 0,1599 Bromsilber und 0,0088 Silber †).

	berechnet		gefunden
C_6	72	45,85	45,59
H_5	5	3,18	3,47
Br	80	50,96	50,68
	157	99,99.	

*) Diese Annalen CXXI, 362.

**) Daselbst CXXI, 359.

***) Diese und alle folgenden Verbrennungen sind mit chromsaurem Blei unter Vorlage von Kupferblech ausgeführt.

†) Alle Brombestimmungen sind nach Carius mit Salpetersäure und chromsaurem Kali ausgeführt.

Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure wird das Phenylbromid leicht in Monobrommononitrobenzol $C_6H_4BrNO_2$ verwandelt; und diefs kann beim Kochen mit rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure weiter nitrirt und in Monobrombinitrobenzol $C_6H_3Br(NO_2)_2$ übergeführt werden. Diese beiden Producte sind, wie vorauszusehen war, identisch mit den Nitrokörpern, die aus dem direct dargestellten Monobrombenzol erhalten werden können; und zeigt das Monobrommononitrobenzol einen Schmelzpunkt von 124°,5, das Monobrombinitrobenzol einen Schmelzpunkt von 71°, während Kekulé *) für die beiden Verbindungen die Schmelzpunkte 125° und 72° angiebt.

Bibrombenzol oder Bromid der einfach-gebromten Phenylsäure : $C_6H_4Br_2$. — Das Bibrombenzol wurde seiner Zeit von Couper (a. a. O.) gleichzeitig mit dem Monobrombenzol beschrieben; über die Bildung des Bromids aus der Monobromphenylsäure hat Körner **) einige Mittheilungen gemacht. Die zur Darstellung des Bibrombenzols verwandte Monobromphenylsäure war, nach der von Körner angegebenen Methode erhalten, ein farbloses Oel, das bei $0{,}009^{mm}$ Druck bei 118° überging. Zur Rectification bediente ich mich des Körner'schen Apparates, dessen aufserordentliche Brauchbarkeit und Nützlichkeit für die Destillation im luftverdünnten Raume, bei solchen Körpern, deren Natur den Gebrauch der Luftpumpe ausschliefst, ich nur bestätigen kann.

Um das äufserst belästigende Arbeiten mit festem Fünffach-Bromphosphor zu umgehen, verfährt man auf folgende Weise : Man trägt zunächst Dreifach-Bromphosphor in die zum Destilliren bestimmte tubulirte Retorte, deren Boden

---

*) Vgl. S. 167.

**) Vgl. S. 218.

man in Wasser tauchen läfst. Hierauf fügt man das zur Verwandlung in Fünffach-Bromphosphor nöthige Brom in kleinen Antheilen mit der Vorsicht hinzu, dafs man nach jedesmaligem Zugiefsen mit einem starken Glasstabe durch den Tubulus eingeht und die gebildete Decke von Fünffach-Bromphosphor durchstöfst.

Das Durchstofsen dieser festen Kruste ist wesentlich, weil sonst ungebundenes Brom in der Retorte bliebe und beim Eintragen der Monobromphenylsäure zunächst weiter bromirend auf diese wirken würde.

Ist so aller Dreifach-Bromphosphor in Fünffach-Bromphosphor umgewandelt, so entfernt man das Wasserbad, das zum Kühlen gedient hatte, trocknet die Retorte sorgfältig, trägt die berechnete Menge Monobromphenylsäure ein und erhitzt über freiem Feuer. Es entwickelt sich zunächst Bromwasserstoffsäure, dann geht Phosphoroxybromid über, zuletzt das eigentliche Product.

Man destillirt bis nichts mehr übergeht, giefst sodann den Inhalt der Vorlage zur Zersetzung des Phosphoroxybromids in Wasser, wascht die sich am Boden ansammelnde Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit Natronlauge und Wasser, um etwa vorhandene Säure wegzunehmen, und rectificirt im Wasserdampfstrome. Das rectificirte Product wird dann getrocknet, destillirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Bromid der einfach-gebromten Phenylsäure krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in glänzenden, prismatischen, sehr zerbrechlichen Blättchen, aus sehr concentrirten Lösungen in glänzenden Schuppen, die bei 88°,5 schmelzen und deren Siedepunkt bei 218 bis 219° gefunden wurde.

I. 0,1558 Grm. Substanz gaben 0,1728 Kohlensäure und 0,0289 Wasser.

II. 0,2336 Grm. Substanz gaben 0,3581 Bromsilber und 0,0082 Silber.

III. 0,1496 Grm. Substanz gaben 0,2204 Bromsilber und 0,0095 Silber.

	berechnet		gefunden	
C_6	72	30,50	30,25	—
H_4	4	1,69	2,05	—
Br_2	160	67,79	67,70	67,45
		99,98.		

Die Bildung des Bibrombenzols erfolgt nach der Gleichung :

$$C_6H_5BrO + PBr_5 = C_6H_4Br_2 + HBr + POBr_3.$$

Die Reaction verläuft jedoch nicht ganz glatt, sondern es finden eine Anzahl secundärer Reactionen statt, die unter den richtigen Bedingungen ein ganz anderes Resultat geben können.

So verhält sich, wie Körner schon angegeben und was ich bestätigen kann, der Fünffach-Bromphosphor beim schwachen Erhitzen wie Dreifach-Bromphosphor + freies Brom, d. h. der Bromphosphor wirkt bromirend auf die Monobromphenylsäure ein; es entsteht Bibromphenylsäure, die leicht an ihrem Geruche zu erkennen, ja selbst Tribromphenylsäure.

Wird dagegen die Masse rasch destillirt, so tritt neben Bibrombenzol im Destillat Tetrabrombenzol auf, dessen Bildung sich leicht auf die Art erklärt, dafs zuvor Tribromphenylsäure entstanden ist und diese sich mit Bromphosphor zersetzt nach der Gleichung :

$$C_6H_3Br_3O + PBr_5 = C_6H_2Br_4 + HBr + PBr_3O.$$

Wenn beim Rectificiren des rohen Bibrombenzols alles Bibrombenzol übergegangen, so erhält man beim Fortsetzen der Destillation ein Product, das flüssig bleibt und erst nach längerer Zeit erstarrt.

Es ist Tetrabrombenzol, für dessen Entstehen noch eine andere Art von Erklärung, als die oben gegebene, möglich ist, und zwar folgende:

Da das Bromid der Monobromphenylsäure mit Bibrombenzol den angeführten und noch anzuführenden Eigenschaften nach identisch ist, und da ich oben darauf aufmerksam gemacht, dafs der Fünffach-Bromphosphor sich unter Umständen wie Dreifach-Bromphosphor + freies Brom verhält, so könnte man sich vorstellen, dafs zunächst Bibrombenzol entstehe und aus diesem auf dieselbe Weise, wie Riche und Bérard*) ihr Tetrabrombenzol erhalten haben, diese Verbindung gebildet würde.

Dafs diese Bildungsweise hier jedoch nicht statt hat, sondern dafs das Tetrabrombenzol auf die Art entsteht, wie ich es oben angegeben, zeigt der Umstand, dafs das Product nicht identisch ist mit dem von mir erhaltenen, später zu beschreibenden Tetrabrombenzol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 98°,5 und bei einer Brombestimmung gaben

0,1594 Grm. Substanz 0,2916 BrAg und 0,0071 Ag.

Diese Zahlen entsprechen 81,06 pC. Brom, während die theoretische Zusammensetzung 81,21 pC. verlangt.

Zur weiteren Vergleichung des Bibrombenzols mit dem durch directe Substitution erhaltenen, habe ich das Bibrommononitrobenzol $Є_6H_3BrNΘ_2$ dargestellt, das sich leicht beim Erwärmen des Bromids mit rauchender Salpetersäure bildet. Das Product zeigt genau dieselben Eigenschaften wie das aus auf directem Wege erhaltenen Bibrombenzol dargestellte Bibrommononitrobenzol, für das Kekulé einen Schmelzpunkt von 84° angiebt.

Tribrombenzol oder Bromid der zweifach-gebromten Phenylsäure $Є_6H_3Br_3$. — Ueber das Tribrombenzol existirten bis

*) Diese Annalen CXXXIII, 51 ff.

jetzt nur sehr wenige, dürftige Angaben. Während Mitscherlich *) durch Destillation von $C_6H_6Br_6$ mit alkoholischer Kalilauge eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_3Br_3$ erhielt und als eine Flüssigkeit beschreibt, giebt Lassaigne **) an, dafs er auf dieselbe Weise einen festen, gut krystallisirenden Körper erhalten habe. Riche und Bérard ***), die den Versuch wiederholten, erhielten ebenfalls einen festen Körper.

Zur Darstellung des Bromids aus Bibromphenylsäure stellt man sich zunächst in einer Retorte Fünffach-Bromphosphor dar, wie ich diefs oben angegeben, und trägt dann die berechnete Menge Bibromphenylsäure ein. (Die von mir angewandte krystallisirte Säure war bei 0,015^{mm} Druck bei 152^0 übergegangen.) Man destillirt so lange etwas übergeht, giefst das Destillat in Wasser, wascht mit Natronlauge und Wasser, rectificirt im Wasserdampfstrome, wascht wieder mit Natronlauge, trocknet, destillirt und krystallisirt aus Aether-Weingeist um.

Das Tribrombenzol, mehreremale aus Aether-Weingeist umkrystallisirt, bildet schön weifse, büschelförmig vereinigte Nadeln von eigenthümlichem, angenehm aromatischem Geruche. Es ist ziemlich löslich in Aether-Weingeist, leicht löslich in Aether und in kochendem Weingeist, sehr leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Läfst man an einem warmen Sommertage einige Krystalle in einem langen Proberöhrchen an der Luft stehen, so findet man nach einigen Stunden äufserst zarte zerbrechliche Nadeln ansublimirt. Führt man die Sublimation im Becherglase auf einem Sandbade aus und trägt man dafür Sorge, dafs die Temperatur nie 50^0 übersteigt, so erhält man ein Sublimat von Tribrom-

---

*) Pogg. Ann. XXXV, 374.

**) Rev. scient. V, 360.

***) Diese Annalen CXXXIII, 52.

benzol in prachtvoll diamantglänzenden, oft zwei Zoll langen Nadeln. Beim Destilliren geht die Masse von 266 bis 282° über, der gröfste Theil constant bei 275°, so dafs diese Zahl wohl als Siedepunkt bezeichnet werden darf. Das Destillat bleibt anfangs flüssig, erstarrt aber nach einigen Tagen zu einer strahlig-krystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt bei 33°,5 gefunden wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt allmälig bis 44°, beim Sublimiren bis 45°.

0,2347 Grm. Substanz gaben 0,1942 Kohlensäure und 0,0306 Wasser.

0,0841 Grm. gaben 0,1437 Bromsilber und 0,0040 Silber.

	berechnet		gefunden
C_6	72	22,85	22,56
H_3	3	0,94	1,44
Br_3	240	76,19	76,10
		99,98.	

Mononitrotribrombenzol $C_6H_2Br_3NO_2$. — Erwärmt man Tribrombenzol mit rauchender Salpetersäure in einem Kölbchen, so schmilzt das Tribrombenzol und die geschmolzene Schicht verschwindet allmälig. Ist dieser Punkt eingetreten, so giefst man den Inhalt des Kölbchens in Wasser, wo sich dann ein fester gelber Körper ausscheidet. Dieser Körper ist Mononitrotribrombenzol. Aus heifsem Alkohol umkrystallisirt bildet er schöne lange glänzende Nadeln von gelber Farbe, die schwer löslich in kaltem Alkohol, in heifsem Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff dagegen leicht löslich sind. Das Mononitrotribrombenzol läfst sich unzersetzt destilliren, sein Schmelzpunkt liegt bei 97°.

0,1519 Grm. Substanz gaben 0,2249 Bromsilber und 0,0071 Silber. Diese Zahlen entsprechen 66,42 pC. Brom, während die Theorie 66,66 pC. verlangt.

Binitrotribrombenzol $C_6HBr_3(NO_2)_2$. — Diese Verbindung entsteht beim Erwärmen von Mononitrotribrombenzol mit

einem Gemische von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure. Sowohl hier, als auch bei der Bildung von Mononitrotribrombenzol tritt als ein Product secundärer Art etwas Brompikrin auf. Man giefst nach beendigter Reaction in Wasser, filtrirt, wascht mit Wasser aus, bis die saure Reaction verschwunden, und krystallisirt aus heifsem Alkohol.

Das Binitrotribrombenzol scheidet sich in gelblichen glänzenden Schuppen aus, die sehr schwer löslich in kaltem Weingeist sind, leicht löslich in heifsem Weingeist, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt bei 125°.

0,1161 Grm. Substanz gaben 0,1334 Bromsilber und 0,0167 Silber. Diese Zahlen entsprechen 59,42 pC. Brom, während die Theorie 59,25 pC. verlangt.

Tetrabrombenzol oder Bromid der dreifach-gebromten Phenylsäure $C_6H_2Br_4$. — Ein Tetrabrombenzol, durch directe Einwirkung von Brom auf Bibrombenzol erhalten, ist von Riche und Bérard (a. a. O.) beschrieben worden. Kekulé *) hat ein Tetrabrombenzol durch Einwirkung von Brom auf Mononitrobenzol dargestellt; endlich hat Körner **) das Bromid der Tribromphenylsäure durch Destillation der Säure mit Fünffach-Bromphosphor erhalten.

Man trägt reine krystallisirte oder besser sublimirte Tribromphenylsäure in berechneter Menge in eine Retorte, in der sich Fünffach-Bromphosphor befindet, und destillirt. Das Destillat wird nach Zerstörung des Phosphoroxybromids wiederholt mit Natronlauge ausgekocht, mit Wasser gewaschen, hierauf mit Weingeist ausgekocht und die entstehende Lösung heifs abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Bromid heraus, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren schöne lange glänzende Nadeln bildet, die unlöslich in Wasser, fast unlös-

*) Vgl. S. 170.

**) Vgl. S. 218.

lich in kaltem Weingeist, ziemlich löslich in heifsem Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. Sublimirt man die Krystalle, so erhält man zolllange, aufserordentlich schöne, seideglänzende, sehr leichte Nadeln. Den Schmelzpunkt der vielemale umkrystallisirten und endlich sublimirten Verbindung fand ich bei 98°,5.

0,1548 Grm. Substanz gaben 0,1052 Kohlensäure und 0,0117 Wasser.

0,0983 Grm. Substanz gaben 0,1735 Bromsilber und 0,0079 Silber.

	berechnet		gefunden
C_6	72	18,27	18,54
H_2	2	0,50	0,84
Br_4	320	81,21	80,97
		99,98.	

Körner fand für dieselbe Verbindung, auf dieselbe Weise dargestellt, einen Schmelzpunkt von 96°. Da nun Riche und Bérard für das von ihnen erhaltene Product einen Schmelzpunkt von 160° angeben, da ferner die verschiedenen, von Kekulé erhaltenen Körper sich mehr oder weniger mit ihrem Schmelzpunkte dieser Zahl nähern, da ferner Riche und Bérard finden, dafs ihr Tetrabrombenzol in Flocken sublimirt, während ich immer lange glänzende Nadeln erhielt; so scheint es kaum noch einem Zweifel unterworfen, dafs das Bromid der Tribromphenylsäure verschieden von jenen direct aus Bibrombenzol und aus Nitrobenzol dargestellten Körpern.

Mononitrotetrabrombenzol $C_6HBr_4NO_2$ bildet sich leicht beim Erwärmen von Tetrabrombenzol mit rauchender Salpetersäure. Es ist ein weifser krystallinischer Körper, der schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Alkohol, leicht löslich in Aether ist, und der zu schönen Flocken sublimirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 88°.

Endlich habe ich auch versucht ein Pentabrombenzol durch Destillation von Tetrabromphenylsäure mit Bromphos-

phor zu erhalten. Allein sei es nun, dafs die Tetrabromphenylsäure nur schwierig durch Krystallisiren rein zu erhalten ist; sei es, dafs bei der hohen Temperatur, die man beim Destilliren geben mufs, das entstehende Pentabrombenzol theilweise wieder zersetzt wird (was an dem Auftreten von Bromdämpfen bemerkbar) und die Zersetzungsproducte sich dem Pentabrombenzol beimischen — es ist mir bis jetzt nicht gelungen, ein reines Product von der Zusammensetzung des Pentabrombenzols zu erhalten.

Bei der Darstellung der beschriebenen Bromide war die Ausbeute durchgehends eine aufserordentlich schlechte. Da wir nun bei der Darstellung des Monobrombenzols beobachten, dafs bei weitem der gröfste Theil des angewandten Materials als Phosphorsäurephenyläther in der Retorte zurückbleibt, so ist es wohl wahrscheinlich, dafs bei der Gewinnung der übrigen Bromide sich ebenfalls Phosphorsäureäther bilden, die aber bei der hohen Temperatur, die zum Uebertreiben der Verbindungen erforderlich ist, verkohlen.

Schliefslich möge es mir erlaubt sein, Herrn Professor Kekulé für das rege Interesse, mit dem er dem Verlaufe meiner Versuche folgte, meinen besten Dank auszusprechen.

Gent, im August 1865.

Beiträge zur Kenntnifs der Zimmtsäure;

von Dr. *Th. Swarts.*

Nachdem Kekulé durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf Brombenzol Benzoësäure dargestellt hat, lag der Gedanke nicht ferne, mit Hülfe dieser

schönen Methode die Synthese aromatischer Säuren anderer Reihen zu versuchen.

Das Styrol steht zur Zimmtsäure in derselben Beziehung, wie das Benzol zur Benzoësäure; es war daher in hohem Grade wahrscheinlich, dafs das einfach-gebromte Styrol unter den nämlichen Bedingungen Zimmtsäure liefern würde, unter welchen das Monobrombenzol Benzoësäure erzeugt. Der Versuch hat diese Vermuthung vollkommen bestätigt; nur wird neben der Zimmtsäure auch Hydrozimmtsäure (Homotoluylsäure) erzeugt, was nicht auffallen kann, wenn man sich an die Leichtigkeit erinnert, mit welcher die Zimmtsäure durch nascirenden Wasserstoff in Hydrozimmtsäure übergeht.

Die Synthese der Zimmtsäure setzt Monobromstyrol voraus. Man erhält diesen Körper leicht, wenn auch mit grofsem Verlust, indem man das durch directe Addition von Brom zu Styrol entstehende Styrolbromür mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Ich will über die Eigenschaften des Monobromstyrols hier nichts angeben, da sich Erlenmeyer die ausführlichere Beschreibung dieses Körpers vorbehalten hat. Behandelt man ein Gemenge von Monobromstyrol und Aether mit Natrium und Kohlensäure, so erhält man nach Verdunsten des Aethers eine braune bröckliche Masse, aus der sich das unangegriffene Natrium leicht durch Auslesen entfernen läfst. Man löst in Wasser, neutralisirt annähernd mit Salzsäure, kocht mit Thierkohle und übersättigt die heifs filtrirte Lösung mit Säure. Beim Erkalten scheiden sich dann zunächst Krystalle von Zimmtsäure aus und auf der Oberfläche der milchig bleibenden Flüssigkeit sammeln sich allmälig Oeltropfen, die nach längerer Zeit zu Krystallnadeln von Hydrozimmtsäure erstarren. Die so gewonnene Zimmtsäure zeigte nach der Sublimation einen Schmelzpunkt von 129°, was mit den Beobachtungen von E. Kopp übereinstimmt. Die Hydro-

zimmtsäure ist offenbar ein secundäres Product; sie entsteht durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf schon gebildete Zimmtsäure, und in der That erhält man fast nur Hydrozimmtsäure, wenn man das Auslesen des Natriums unterläfst.

Bei dieser Gelegenheit möge es uns gestattet sein noch einige Versuche Erwähnung zu thun, die ich schon vor längerer Zeit mit Zimmtsäure angestellt habe. Kekulé hat bekanntlich gezeigt, dafs gewisse organische Säuren sich durch directe Addition mit Wasserstoff oder Brom zu vereinigen im Stande sind. Kurz nachher hatte ich gefunden, dafs dieselben Säuren sich auch mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff zu verbinden vermögen *). Da die Zimmtsäure in der Klasse der aromatischen Verbindungen zu den wasserstoffärmeren Säuren gehört, so hatte ich auch mit ihr in dieser Richtung gearbeitet. Als ich Zimmtsäure im zugeschmolzenen Rohr mit Salzsäure (oder Bromwasserstoff) längere Zeit auf 190 bis 200° erhitzte, erhielt ich neben einer reichlichen Menge von Kohlensäure ein indifferentes chlor- (oder brom-) haltiges, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches schwerer als Wasser ist und sich mit Brom nicht zu verbinden vermag. Ich habe das so erzeugte Oel bis jetzt nicht näher untersucht : es ist vielleicht Monochlorstyrol, oder auch ein Körper von der Zusammensetzung G_8H_9Cl. Die Bildung einer Substanz von dieser Formel könnte durch die an sich nicht unwahrscheinliche Annahme erklärt werden, dafs die Zimmtsäure sich zunächst additionell

*) Bulletin de l'Acad. Belge [2] XVIII, Nr. 11; Zeitschrift f. Chem., neue Folge, I, 52.

mit Chlorwasserstoff vereinigt, und dafs die so erzeugte Chlorhydrozimmtsäure dann weitere Zersetzung erfährt :

$$C_9H_8O_2 + HCl = C_9H_9ClO_2$$

$$C_9H_9ClO_2 = C_8H_9Cl + CO_2.$$

Ich habe es für geeignet gehalten, bei der Gelegenheit zu versuchen, ob nicht die Zimmtsäure schon bei Einwirkung von Wasser allein Spaltung erleidet. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt; aber die Zersetzung erfolgt sogar bei verhältnifsmäfsig hoher Temperatur (180 bis 200°) nur ausnehmend langsam, und man mufs mindestens acht Tage lang erhitzen, wenn man einigermafsen beträchtliche Mengen eines Kohlenwasserstoffs erhalten will, der nach Neutralisation der unzersetzten Zimmtsäure mit Wasserdampf überdestillirt werden kann. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff ist offenbar Cinnamen : er ist leichter als Wasser und erzeugt mit Brom ein krystallisirbares Bromid, dessen Schmelzpunkt bei 67° liegt. Bei der Destillation dieses Kohlenwasserstoffs bleibt stets eine harzartige Masse, deren Menge um so gröfser zu sein scheint, je länger die Zimmtsäure mit Wasser erhitzt worden ist; ich habe diese Substanz für Metastyrol angesehen.

Nachdem diese Resultate der Belgischen Academie mitgetheilt waren*), erschien eine vorläufige Mittheilung, in welcher Erlenmeyer **) zwei Beobachtungen bespricht, die mit den zuletzt beschriebenen Versuchen Aehnlichkeit haben. Nach Erlenmeyer erleidet die Zimmtsäure beim Erhitzen mit Wasser keine Zersetzung; das bei Einwirkung von Bromwasserstoff entstehende Oel ist nach ihm bromfrei,

---

*) Sitzung vom 1. Juli 1865.

**) Diese Annalen CXXXV, 122.

es ist Distyrol. Ich glaube, dafs die Verschiedenheit dieser Beobachtungen darauf beruht, dafs die Bedingungen, unter welchen wir gearbeitet haben, andere waren, und ich bin, bei Wiederholung meiner Versuche, zu denselben Resultaten gelangt, wie früher.

Gent, Laboratorium des Prof. Kekulé.

Vorläufige Mittheilung über das Verhalten der Crotonsäure zu Brom und zu Wasserstoff;

von Dr. *Wilhelm Körner.*

(Am 11. Mai der belgischen Academie zu Brüssel mitgetheilt.)

Organische Säuren direct mit Wasserstoff oder mit Brom zu vereinigen und so in wasserstoffreichere Säuren oder deren Bromsubstitutionsproducte überzuführen, ist in neuester Zeit vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Für die Crotonsäure ist diese Umwandlung bis jetzt nicht versucht; dagegen ist es bereits Cahours gelungen, eine Säure von der Zusammensetzung der einfach-gebromten Crotonsäure mit einem Molecul Brom zu vereinigen, und eben so hat Kekulé für dieselbe Säure den Nachweis geliefert, dafs sie durch Behandlung mit Natriumamalgam in Buttersäure übergeht. Es erschien daher in hohem Grade wahrscheinlich, dafs die Crotonsäure die nämlichen Umwandlungen erleiden werde. Ich habe nun mit der Crotonsäure

einige Versuche in dieser Richtung angestellt und theile die Resultate derselben im Nachstehenden mit. Die zu diesen Versuchen verwandte Crotonsäure hatte ich durch Zersetzung von Cyanallyl dargestellt, welches letztere zum Theil aus myronsaurem Kalium, zum Theil auf synthetischem Wege erhalten worden war.

Uebergiefst man Crotonsäure mit einem Molecul Brom, so verschwindet die Farbe des Broms augenblicklich, die Säure erhitzt sich zum Schmelzen und erstarrt beim Erkalten zu einer kaum gefärbten Krystallmasse. Die so erzeugte Säure hat der Analyse zufolge die Zusammensetzung der zweifach-gebromten Buttersäure und scheint identisch zu sein mit der Säure, welche Cahours durch Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von itaconsaurem Kalium erhielt.

Durch Umkrystallisiren aus alkoholfreiem Aether wird sie leicht rein und gut krystallisirt erhalten. Sie schmilzt bei 90° und ist in Wasser bedeutend schwerer löslich als Crotonsäure.

Durch Alkalien erhält man, je nach den Bedingungen, neben Bromwasserstoff entweder Monobromcrotonsäure, oder es tritt eine tiefer gehende Zersetzung ein, indem mit der Bromwasserstoffsäure zugleich Kohlensäure entsteht, neben einem bromhaltigen Oele, dem offenbar die Zusammensetzung $Є_3H_5Br$ zukommt. Prof. Kekulé theilt mir mit, dafs er bei Darstellung von Bromcrotonsäure aus Citrabibrombrenzweinsäure das Auftreten von Kohlensäure und einer flüchtigen, die Augen ebenfalls zu Thränen reizenden Verbindung beobachtet habe. Analoge Zersetzungen sind in der letzten Zeit überhaupt mehrfach nachgewiesen worden. Ich erinnere in dieser Beziehung an die Angabe von Jaffé, wonach die durch Vereinigung von Angelicasäure mit Brom

entstehende Säure neben Kohlensäure das Oel C_4H_7Br liefert, sowie an die von Beilstein, der aus Mucobromsäure gebromtes Acetylen erhalten hat.

Für diese beiden Zersetzungen des in Rede stehenden Additionsproductes hätte man folgende Gleichungen :

$$\text{I.} \quad C_4H_6Br_2O_2 = C_4H_5BrO_2 + HBr.$$
$$\text{II.} \quad C_4H_6Br_2O_2 = C_3H_5Br + CO_2 + HBr.$$

Die nach der ersten Gleichung gebildete Monobromcrotonsäure ist in allen Eigenschaften identisch mit derjenigen, welche Kekulé durch Zersetzung der aus Citraconsäure entstehenden Citrabibrombrenzweinsäure erhalten hat. Die Crotonsäure durch Wasserstoff in derselben Weise in Buttersäure überzuführen, wie Linnemann die Acrylsäure in Propionsäure verwandelt hat, ist mir nicht gelungen, indem die Crotonsäure nach wochenlanger kalter Behandlung mit Natriumamalgam noch als solche in der Lösung vorhanden war. Hiernach scheint also die Crotonsäure sich in so fern der Angelicasäure analog zu erhalten, als sie sich wie diese additionell mit einem Molecul Brom vereinigt, dagegen mit Wasserstoff unter den angegebenen Verhältnissen keine Vereinigung zeigt. Ich habe diesen Versuchen für den Augenblick, der geringen Menge des mir zur Verfügung stehenden Materials wegen, keine gröfsere Ausdehnung geben können, werde den Gegenstand indessen in kürzester Zeit weiter verfolgen, und hoffe, namentlich bezüglich des bromhaltigen Oeles, baldigst ausführlichere Mittheilungen machen zu können.

Gent, Laboratorium des Prof. Kekulé.

Ueber die Einwirkung des Zirkons auf kohlensaures Natron, Chlorcalcium und Chlormagnesium;

von *Th. Hiortdahl* *).

In der Natur findet man Mineralien, welche man als Silico-Zirkonate oder als Doppelsalze betrachten kann, welche zugleich Kieselsäure und Zirkonerde enthalten; der Eudialyt ist das bekannteste Mineral dieser Art. Zur Darstellung von Körpern, welche diesem Typus angehören, suchte ich in verschiedene Reactionen Zirkon oder ein Gemenge von Zirkonerde und Kieselsäure eingehen zu lassen; aber es zeigte sich, dafs immer, wenn Kieselsäure und Zirkonerde gleichzeitig zur Einwirkung kommen, nur die Zirkonerde in die Producte dieser Einwirkung eingeht. So konnte ich bei Anwendung von Zirkon oder einem entsprechenden Gemenge von Zirkonerde und Kieselsäure krystallisirte Verbindungen der Zirkonerde darstellen. Ich habe diese Versuche im Laboratorium der Normalschule zu Paris unter der Leitung von H. Sainte-Claire Deville ausgeführt.

Zirkon und kohlensaures Natron. — Schmilzt man gut gepulverten Zirkon mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, das mit etwas Salzsäure angesäuert ist, so scheidet sich sehr deutlich ein krystallinisches Pulver ab, das Scheerer als eine Verbindung von Zirkonerde mit Natron erkannt hat, während man es vorher als eine Verbindung von Kieselsäure und Zirkonerde mit Natron betrachtet hatte. Meine Versuche haben auch mir ergeben, dafs dieser Körper keine Kiesel-

*) Compt. rend. LXI, 218.

säure enthält, sondern aus Zirkonerde, Natron und Wasser besteht. Das Salz krystallisirt in hexagonalen Tafeln, die unter einander so verwachsen sind, dafs schiefe Prismen entstehen, die ganz den an manchen Klinochloren zu beobachtenden ähnlich sind. Die Analyse ergab :

	gefunden	berechnet
ZrO_2	78,54	77,55
NaO	5,40	5,01
HO	16,89	17,44
	100,83	100,00.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel NaO, 8 ZrO_2 + 12 HO. Diese Zirkonerde-Verbindung ist nach Aussehen, Form und Zusammensetzung im Wesentlichen identisch mit dem Salz, welches sich bei der Zersetzung der Verbindung 2 NaO, ZrO_2 durch Wasser bildet; für das letztere Salz hatte ich 80,66 pC. Zirkonerde und 17,04 pC. Wasser gefunden. Die Differenz in den Analysen begreift sich leicht, wenn man weifs wie schwierig es ist, solche Körper durch Auslesen von einander zu trennen; eine kleine Quantität zufällig beigemengten Zirkons genügt, den in der letzten Analyse gefundenen Ueberschufs im Zirkonerdegehalt zu erklären.

Dieser Versuch, aus welchem hervorgeht, dafs die Producte der Einwirkung der Zirkonerde und des Zirkons auf kohlensaures Natron dieselben sind, scheint zusammen mit den folgenden Versuchen über die Einwirkung des Zirkons auf die Chlorverbindungen des Calciums und des Magnesiums Etwas bezüglich der natürlich vorkommenden Silico-Zirkonate lehren zu können; man würde nämlich nur wenig Aussicht für die Darstellung solcher Verbindungen durch die Einwirkung eines Gemenges von Kieselsäure und Zirkonerde bei

hoher Temperatur haben, mindestens unter den Bedingungen meiner Versuche.

Zirkon und Chlorcalcium o. Chlormagnesium. — Zirkon oder ein entsprechendes Gemenge von Kieselsäure und Zirkonerde wird durch Chlorcalcium und Chlormagnesium sehr lebhaft angegriffen. Die krystallisirten Producte der Reaction enthalten keine Kieselsäure; sie sind reine Zirkonerde-Verbindungen.

Um die *Verbindung der Zirkonerde mit Kalk* darzustellen erhitzt man ein Gemenge von Kieselsäure und Zirkonerde mit einem Ueberschusse von Chlorcalcium 5 bis 6 Stunden lang zu lebhaftem Rothglühen. Man behandelt das Product mit Wasser, das mit etwas Salzsäure angesäuert ist, wo sich flockige Kieselsäure ausscheidet, die vermuthlich von der Zersetzung eines Kalksilicats herrührt; es scheidet sich aufserdem ein sehr glänzendes krystallinisches Pulver ab, welches nur Zirkonerde und Kalk enthält. Da den Krystallen eine gewisse Menge amorpher Zirkonerde beigemengt ist, kann ich die Resultate meiner Analysen noch nicht als sicher betrachten; die Analysen der best ausgesuchten Krystalle scheinen zu ergeben, dafs das Salz überschüssige Zirkonerde enthält, also ein saures Salz ist.

Die *Verbindung der Zirkonerde mit Magnesia* wird in der Art dargestellt, dafs man in einem Platintiegel, auf dessen Boden man Salmiak gelegt hat, ein Gemenge von Kieselsäure und Zirkonerde mit einem Ueberschufs von Chlormagnesium erhitzt; man erhitzt rasch bis fast zum Weifsglühen und erhält den Tiegel etwa eine Stunde lang bei der Verflüchtigungstemperatur des Chlormagnesiums. Die Einwirkung geht in viel kürzerer Zeit vor sich, als die auf Chlorcalcium. Die erkaltete Masse wird mit Wasser und Salzsäure behandelt; es scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, das aus

der Verbindung der Zirkonerde mit Magnesia und Periklas besteht. Ist die Operation gut ausgefallen, so erhält man die erstere Verbindung in schönen Krystallen. Ungeachtet aller Vorsichtsmafsregeln ist es mir nicht gelungen, die Bildung des Periklases zu vermeiden; dieser Körper tritt dann in mefsbaren Octaëdern von bemerkenswerth guter Ausbildung auf, die sich zum gröfseren Theil an den Wandungen des Tiegels finden, aber theilweise auch — und zwar in um so beträchtlicherer Menge, je länger die Operation gedauert hat — bald mit der Verbindung der Zirkonerde mit Magnesia gemengt, bald den Krystallen dieser Verbindung ein- oder aufgewachsen. Diese Gruppirungen der prismatischen Verbindung von Zirkonerde mit Magnesia und der Periklas-Octaëder sind sehr schön und ganz an gewisse Mineral-Vorkommnisse erinnernd.

Obgleich die gröfste Menge des Periklases erst nach der Bildung der Zirkonerde-Verbindung (welche Verbindung sich in kurzer Zeit bildet, während die Menge des Periklases mit der Dauer der Einwirkung zunimmt) zu entstehen scheint, so ist es doch auch gewifs, dafs eine gewisse Menge Periklas zugleich mit der Zirkonerde-Verbindung entsteht. Diese gleichzeitige Entstehung von krystallisirter Magnesia und von der Zirkonerde-Verbindung ist sehr interessant und wird gewifs dazu beitragen, die Affinität der Zirkonerde zur Magnesia ziemlich genau kennen zu lehren, wenn die Zusammensetzung dieser Verbindung aus Zirkonerde und Magnesia festgestellt sein wird. Es ist anzunehmen, dafs in der unter diesen Umständen sich bildenden Verbindung möglichst viel Magnesia enthalten ist und dafs die Zusammensetzung derselben also dem Grenzverhältnifs mit dem Maximum an Basis entspricht, das unter diesen Umständen erhalten werden kann. Aber bisher hat die Beimengung von Periklas

zu den Krystallen dieser Verbindung mich noch nicht zu einer endgültigen Schlufsfolgerung bezüglich der Zusammensetzung der letzteren gelangen lassen.

Die Form der Verbindung von Zirkonerde mit Magnesia scheint sich von einem geraden rhombischen Prisma abzuleiten; ich habe die Flächen m, h^1, g^1, a^1, e^1, $b^{1/2}$ beobachtet. Die kleinen Dimensionen der Krystalle liefsen eine Messung aller Zonen nicht zu; ich habe nur die folgenden Winkel bestimmt:

a^1a^1 106°5′; h^1g^1 90° etwa.

Die Fläche h^1 ist am Meisten ausgebildet; sie ist parallel zu a^1 gestreift; durch das Vorherrschen dieser Fläche sind die Krystalle oft tafelförmig.

Es ist noch nicht leicht, die im Vorhergehenden besprochene Einwirkung eines Gemenges von Kieselsäure und Zirkonerde zu erklären. Zieht man die Mitwirkung des Wasserdampfes in Betracht, dessen Anwesenheit bei meinen Versuchen durch die Bildung des Periklases so deutlich angezeigt ist, so könnte man vielleicht die Bildung der Verbindung von Zirkonerde und Kalk der Bildung des Perowskits durch die Zersetzung des Sphens, welche Hautefeuille so gut untersucht hat, vergleichen; was die Verbindung von Zirkonerde mit Magnesia betrifft, so wären noch andere Umstände in Betracht zu ziehen und namentlich die leichtere Verflüchtigung des Chlormagnesiums.

Ueber die Carbonusninsäure;

von *O. Hesse.*

Auf den Chinarinden findet sich bisweilen die Usnea barbata Hoffm. vor, von Einigen wohl auch als eine besondere Varietät der Bartflechte, als var. Cinchonarum unterschieden, welche einen gelben neuen krystallisirbaren Stoff enthält, der so ähnlich der gewöhnlichen Usninsäure ist, dafs er leicht dafür genommen werden kann.

Zur Darstellung dieser Substanz habe ich mich eines Verfahrens bedient, das, ohne die Substanz mit kochendem Alkohol in Berührung zu bringen, dieselbe im vollkommen reinen Zustand liefert. Wird nämlich die zerschnittene und mit Wasser eingequellte Flechte mit Kalkhydrat gemischt und das Ganze mit verdünntem Weingeist übergossen, so erhält man eine weingeistige Lösung des Kalksalzes der neuen Substanz, welche nach der Filtration auf Zusatz von wenig Salzsäure in Krystallen niederfällt, namentlich wenn man die alkoholische Lösung vor dem Ansäuern etwas erwärmt hat. Der krystallinische Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und dann noch feucht mit Kalkhydrat zusammengerieben. Wird diese Masse mit mäfsig starkem Weingeist behandelt und die klare Lösung mit Salzsäure gefällt, so erhalten wir aus der Flechte ohne Anwendung von kochendem Alkohol in reichlicher Menge die krystallisirbare Substanz, die nur noch ein oder zwei Mal mit Aether zu behandeln ist, damit sie vollkommen rein sei.

Diese von mir Carbonusninsäure genannte Substanz krystallisirt in wasserfreien schwefelgelben Prismen, welche unlöslich in Wasser sind, schwerlöslich in Alkohol und Aether. Bei 20° C. lösen 334 Theile Aether nur einen Theil Säure.

Alkalische ätzende Lösungen nehmen die Säure leicht auf, die aber mittelst Kohlensäure, namentlich aus der Kalklösung, wieder abgeschieden werden kann. Die Carbonusninsäure zeigt weder mit Chlorkalk noch mit Eisenchlorid eine erhebliche Färbung und gleicht somit vollkommen der gewöhnlichen Usninsäure.

Auffallend ist das Verhalten zu kochendem Alkohol, indem sich hierbei etwas Kohlensäure bildet, welche durch Barytwasser erkannt wurde. Wurde jedoch die Säure in Barytwasser gelöst und gekocht, so konnte kaum die Bildung von Barytcarbonat wahrgenommen werden, welche aber nach kurzer Zeit eintrat, nachdem man die basische Lösung in einem verschlossenen Gefäfs dem directen Sonnenlichte ausgesetzt hatte. Der erzeugte kohlensaure Baryt hatte sich gelb gefärbt, während die Lösung selbst bei dieser Zersetzung eine dunkele Farbe annahm. Nachdem man durch Kohlensäure den fällbaren Baryt weggenommen hatte, gab die Lösung, vorsichtig mit Chlorkalklösung vermischt, keine erhebliche Veränderung der Farbe, so dafs bei dieser Zersetzung jedenfalls kein Betaorcin oder ein dem ähnlicher Körper entstanden war. Dagegen befand sich in der Lösung das Barytsalz einer organischen Säure, welche durch Salzsäure in krystallinischen Flocken abgeschieden und an Aether übergeführt werden konnte, aus welchem sie sich beim Verdunsten in langen weifsen Prismen abschied. Offenbar ist diese Säure keine andere als Everninsäure, mit welcher sie auch ihr Verhalten zu Eisenchlorid theilt.

Der Schmelzpunkt der Carbonusninsäure liegt bei 195°,4 C. (corr.), bei welcher Temperatur die Substanz eine braungelbe Flüssigkeit bildet, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt ändert sich nicht merklich, wenn die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt wird. Zur Vergleichung habe ich mir Usninsäure aus der einheimischen Usnea

nach dem gleichen Verfahren dargestellt und dieselbe aus Alkohol umkrystallisirt, aber den Schmelzpunkt bei 201°,8 C. (corr.) liegend gefunden. Knop giebt ihn zu 200° C. an und ich habe ihn früher bei der Säure aus Ramalina calicaris bei 203° C. (corr.) gefunden.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome Folgendes :

(Flechte von Huanoco-China) :

I. 0,2475 Grm. Substanz 0,554 CO_2 und 0,0965 HO.

II. 0,1485 Grm. Substanz, später dargestellt, 0,3335 CO_2 und 0,0605 HO.

(Flechte von Calisaya-China) :

III. 0,215 Grm. Substanz 0,4815 CO_2 und 0,088 HO.

Hieraus läfst sich die Formel $C_{38}H_{16}O_{16}$ ableiten, welche

	verlangt		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{38}	228	61,29	61,00	61,24	61,08
H_{16}	16	4,30	4,33	4,52	4,28
O_{16}	128	34,41	—	—	—
	372	100,00.			

Diese Formel weist gegen die Formel der gewöhnlichen Usninsäure ein Plus von C_2O_2 und ein Minus von 2 H auf, und es ist recht wohl denkbar, dafs sich die Carbonusninsäure nach folgender Gleichung in die Alpha-Usninsäure umsetzen mag :

$$C_{38}H_{16}O_{16} + 2\,HO = C_2O_4 + C_{36}H_{18}O_{14}.$$

Ueber die Constitution des Anisalkohols;

von *S. Cannizzaro* *).

Der von Cannizzaro und Bertagnini zuerst **) erhaltene Anisalkohol $C_8H_{10}O_2$ stellte sich zunächst als der Repräsentant einer neuen Klasse von Alkoholen mit sauerstoffhaltigem Radical hin. Nach der Entdeckung der Glycole erschien es als möglich, auch der Anisalkohol sei ein Glycol und enthalte ein zweiatomiges Radical C_8H_8, welches mit dem Cinnamen identisch sein könne; die zur Beantwortung der Fragen, ob das Cinnamen in der Art, wie das Aethylen zu Glycol, zu Anisalkohol umgewandelt werden könne, und ob der Anisalkohol sich wie ein zweiatomiger Alkohol verhalte, angestellten Versuche gaben aber negative Radicale (es gelang nicht, mit der Bromverbindung des Cinnamens $C_8H_8Br_2$ ein entsprechendes Glycol zu erhalten). Der Anisalkohol verhält sich überdiefs dem Benzylalkohol so ähnlich, dafs man nicht bezweifeln kann, auch der erstere sei einatomig und enthalte das sauerstoffhaltige Radical C_8H_9O; es lassen sich zusammengesetzte Aether und Amine ***) erhalten, in welchen dieses Radical 1 At. Wasserstoff ersetzt; dieses Radical läfst sich selbst im freien Zustand erhalten †), und seine Cyanverbindung giebt eine Säure, die ihrer Zusammensetzung nach mit der Anissäure homolog ist ††).

---

*) Aus dem Giornale di Scienze naturali ed economiche (Palermo 1865) I, 155.

**) Vgl. diese Annalen XCVIII, 188.

***) Daselbst CXVII, 238.

†) Daselbst CXXI, 252.

††) Daselbst CXVII, 243.

„Nachdem festgestellt war, dafs der Anisalkohol nur 1 At. alkoholisches Oxyhydryl $H\Theta$ enthält, war es von Wichtigkeit zu ermitteln, wie und mit was das andere in dem eben erwähnten Radical enthaltene Sauerstoffatom gebunden ist. Die Aufgabe kann gelöst werden sowohl durch die Untersuchung der Anissäure als durch die des entsprechenden Alkohols. Auf Grund der Zersetzung der ersteren zu Kohlensäure und Methylphenyläther sind verschiedene Vermuthungen über die Beziehungen der Anisreihe zu anderen Reihen aufgestellt worden, unter anderen auch die, dafs die Anisreihe sich von der Benzoëreihe durch die Substitution von Oxymethyl $\Theta H_3\Theta$ an die Stelle von 1 At. Wasserstoff ableite :

$\Theta_7H_8\Theta$ Benzylalkohol	$\Theta_7H_7(\Theta H_3\Theta)\Theta$ Anis- o. Oxymethylbenzylalkohol;
$\Theta_7H_6\Theta_2$ Benzoësäure	$\Theta_7H_5(\Theta H_3\Theta)\Theta_2$ Anis- o. Oxymethylbenzoësäure.

Zur Prüfung solcher Vermuthungen habe ich gemeinschaftlich mit A. Rossi einige hier mitzutheilende Versuche angestellt. Der leitende Gedankengang war folgender. Das zweifach-gechlorte Toluol $\Theta_7H_6Cl_2$ (mag dieses mit dem Chlorobenzol identisch sein oder nicht) ist als die Chlorverbindung des gechlorten Benzyls, als Θ_7H_6Cl, Cl zu betrachten. Hiernach mufste man durch Substitution von Oxymethyl $\Theta H_3\Theta$ an die Stelle des im Radical enthaltenen Chlors den Chlorwasserstoffsäureäther des Anisalkohols oder das Anisetylchlorür erhalten, und durch Ersetzung auch des zweiten Chloratoms durch Oxymethyl den gemischten, Methyl und Anisetyl enthaltenden Aether :

Θ_7H_7Cl	Benzylchlorür;
Θ_7H_6ClCl	Chlorbenzylchlorür;
$\Theta_7H_6(\Theta H_3\Theta)Cl$	Anisetylchlorür;
$\Theta_7H_6(\Theta H_3\Theta)\Theta H_3\Theta$	gemischter Methyl-Anisetyläther.

Da es nicht gelang, in dem zweifach-gechlorten Benzol die successive Substitution der beiden Chloratome durch zwei Atome Oxymethyl zu bewerkstelligen, liefs sich nicht entscheiden, ob das erste Product einer solchen Substitution wirklich der Chlorwasserstoffsäureäther des Anisalkohols sei; wohl aber liefs sich das zweite Substitutionsproduct mit dem wahren gemischten Methyl-Anisetyläther vergleichen. Es wurde also einerseits dieser gemischte Methyl-Anisetyläther, andererseits das zweifach-oxymethylirte Toluol oder Wicke's Methylbenzoläther *) dargestellt.

Der gemischte Methyl-Anisetyläther oder das Methyl-Anisetyloxyd $\left.\begin{matrix}C_8H_9O\\ CH_3\end{matrix}\right\}O$ wurde in folgender Weise erhalten. Anisetylchlorür (durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Anisalkohol erhalten) und die Natriumverbindung des Methylalkohols wurden in dem, den Formeln C_8H_9OCl und CH_3NaO entsprechenden Mengenverhältnifs mit einem Zusatz von überschüssigem Methylalkohol in ein Glasrohr eingeschlossen. Dieses wurde während mehrerer Tage auf 100° erwärmt; Ausscheidung von Chlornatrium wurde beobachtet. Die Röhre wurde nun geöffnet und die Flüssigkeit filtrirt; der überschüssige Methylalkohol wurde im Wasserbad verdampft und zu dem Rückstande Wasser gesetzt, wo eine ölige Flüssigkeit sich als aufschwimmende Schichte abschied. Zur Scheidung der letzteren wurde Aether zugesetzt, die ätherische Lösung abgehoben, der Aether und dann die rückständig gebliebene ölige Flüssigkeit destillirt und hierbei das zwischen 225 und 226° Uebergehende besonders aufgesammelt. Letztere Flüssigkeit ist, nach dem Entwässern mittelst geschmolzenen Chlorcalciums rectificirt, der reine Methyl-Anisetyläther, eine farblose, ohne Zersetzung bei

*) Vgl. diese Annalen CII, 363.

758^{mm} Barometerstand constant bei 225,5° siedende Flüssigkeit, deren Analyse der Formel $C_9H_{12}O_2$ entsprechende Zahlen gab :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	70,80	71,05
Wasserstoff	8,04	7,90
Sauerstoff	21,16	21,05
	100,00	100,00.

Das zweifach-oxymethylirte Toluol oder Wicke's Methylbenzoläther wurde sowohl mittelst Chlorobenzol als auch mittelst zweifach-gechlorten Toluols dargestellt. Die eine oder die andere dieser Chlorverbindungen wird mit der Natriumverbindung des Methylalkohols in angemessenem Verhältnifs in ein Glasrohr eingeschlossen mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt, wobei sich Chlornatrium bildet; nach dem Oeffnen des Rohres wird die Flüssigkeit filtrirt und zur Beseitigung des überschüssigen Methylalkohols der Destillation im Wasserbad unterworfen; bei Zusatz von Wasser zu dem Rückstand scheidet sich der Methylbenzoläther als eine aufschwimmende ölartige Flüssigkeit aus, welche mittelst Chlorcalcium entwässert und rectificirt wird. Sowohl das aus Chlorobenzol wie das aus zweifach-gechlortem Toluol dargestellte Präparat zeigte nicht einen so constanten Siedepunkt, dafs sich hätte entscheiden lassen, ob ihre physikalischen Eigenschaften ganz identische sind; beide Präparate siedeten bei ungefähr 200° (der von Wicke mittelst Chlorobenzol dargestellte Methylbenzoläther ergab den Siedepunkt 208°).

Wie es nun bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften sei, sind diese beiden Präparate nach ihrem Verhalten zu Säuren bestimmt verschieden vom gemischten Methyl-Anisetyläther. Der aus Chlorobenzol oder aus zweifach-gechlortem Toluol dargestellte Methylbenzoläther wird bei einstündigem Erhitzen mit concentrirter Essigsäure auf 100°

zu essigsaurem Methyl und Bittermandelöl umgewandelt. Letzteres läfst sich nach dem Oeffnen der Röhre leicht abscheiden, durch Neutralisiren der Essigsäure mit kohlensaurem Kali, Lösen der aufschwimmenden öligen Flüssigkeit in Aether, Verdampfen des Aethers aus der Lösung und Behandeln der rückständigen Flüssigkeit mit warmer concentrirter Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, wo sich bald die krystallinische Verbindung des Bittermandelöls bildet, aus welcher man das letztere rein erhalten kann. Diese Zersetzung des Methylbenzoläthers läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Methylbenzoläther}}{\mathrm{C_7H_6}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH_3O}\\ \mathrm{CH_3O}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Essigsäure}}{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3OHO}\\ \mathrm{C_2H_3OHO}\end{matrix}} = \underset{\text{Bittermandelöl}}{\mathrm{C_7H_6O}} + \underset{\text{Essigs. Methyl.}}{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3OCH_3O}\\ \mathrm{C_2H_3OCH_3O}\end{matrix}} + \mathrm{H_2O}$$

Die Umwandlung zu Bittermandelöl geht auch bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure vor sich. — Aber der gemischte Methyl-Anisetyläther giebt unter denselben Umständen, weder mit Essigsäure noch mit Chlorwasserstoffsäure, keine Spur Bittermandelöl.

Es genügt diefs zum Nachweis, welch tief gehender Unterschied in der Constitution des letzteren, von dem Anisalkohol sich ableitenden Aethers und der des aus dem Chlorobenzol oder dem zweifach-gechlorten Toluol abgeleiteten Productes statt hat. Die Hoffnung, aus der Benzoëreihe in die Anisreihe übergehen zu können, welche unsere Versuche veranlafst hatte, hat sich nicht verwirklicht, und die letzteren bestätigen dafür die Analogie zwischen Wicke's s. g. Benzoläthern und dem Acetal. Aber es läfst sich aus diesen Versuchen nicht schliefsen, dafs nicht durch das Einschlagen anderer Wege doch noch die Anknüpfung der Anisreihe an die Benzoëreihe gelingen möge."

Beitrag zur Kenntnifs der Acetylen- und der Glycolreihe;

von *A. Bauer.*

Ich habe vor kurzer Zeit *) die Bereitungsmethode und die Eigenschaften eines neuen, in die *Acetylenreihe* gehörigen Kohlenwasserstoffes, welchen ich *Rutylen* nannte, angegeben und seither Gelegenheit gehabt, abermals ein neues Glied derselben Reihe von Kohlenwasserstoffen aufzufinden.

Ich beabsichtigte nämlich die Darstellung des *Triamylenoxydes*, und habe zu dem Ende die Reaction des *Triamylenbromürs* auf essigsaures Silberoxyd studirt. Das *Triamylenbromür* $\mathrm{C_{15}H_{30}Br_2}$ wurde durch Einwirkung von Brom auf mit Aether verdünntes und auf — 17° C. abgekühltes Triamylen bereitet, und das so erhaltene Bromür partienweise mit der erforderlichen Menge von trockenem essigsaurem Silberoxyd zusammengebracht, wobei starke Temperaturerhöhung eintrat. Es wurde hierauf der Mischung noch eine kleine Partie von krystallisirbarer Essigsäure zugesetzt und dieselbe durch mehrere Tage im Wasserbade auf 100° C. erhitzt. Nachdem man sich überzeugt hatte, dafs das essigsaure Silberoxyd vollständig in Bromsilber verwandelt war, wurde die Masse mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung im Wasserbade zur Verjagung des Aethers erhitzt, der hier bleibende Rückstand im Oelbade abdestillirt und das Destillat mit festem und gepulvertem Aetzkali verseift und abermals destillirt. Das jetzt erhaltene Product bestand aus zwei Schichten : die untere war Wasser, die obere wurde über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destilla-

*) Diese Annalen CXXXV, 344.

tion unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 230 bis 240° C. über und ergab bei der Analyse folgende Resultate :

0,4005 Grm. Substanz lieferten 1,281 Kohlensäure und 0,4895 Wasser.

100 Theile enthalten demnach :

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	87,2	C_{15}	86,5
Wasserstoff	13,5	H_{28}	13,4
	100,7		99,9.

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen also sehr nahe mit den für die Formel $C_{15}H_{28}$ berechneten überein.

Ich nenne diesen neuen Kohlenwasserstoff, welcher offenbar in die Acetylenreihe (C_nH_{2n-2}) gehört, *Benylen*, um an seine Beziehung zur *Bensäure* (Walter) zu erinnern, welche den Beziehungen des Rutylens zur Rutinsäure und des Acetylens zur Essigsäure analog sind. Zum Triamylen verhält sich der neue Kohlenwasserstoff wie das Rutylen zum Diamylen und das Valerylen zum Amylen.

Wir haben :

C_5H_{10} Amylen	$C_5H_{10}O_2$ Valeriansäure	C_5H_8 Valerylen
$C_{10}H_{20}$ Diamylen	$C_{10}H_{20}O_2$ Rutinsäure	$C_{10}H_{18}$ Rutylen
$C_{15}H_{30}$ Triamylen	$C_{15}H_{30}O_2$ Bensäure	$C_{15}H_{28}$ Benylen.

Uebrigens mag noch erwähnt sein, dafs das Benylen seiner Zusammensetzung nach zur Cimicinsäure*) ($C_{15}H_{28}O_2$) in derselben Beziehung steht, wie das Crotonylen zur Crotonsäure und das Rutylen zur Campholsäure.

Das *Benylen* ist eine farblose, wenig riechende Flüssigkeit, sehr dickflüssig, leichter als Wasser. Es verbindet sich mit Brom unter sehr starker Erwärmung. Wird die Reaction

*) Diese Annalen CXIV, 147.

jedoch bei sehr niederer Temperatur vorgenommen, so erfolgt die Vereinigung anscheinend ohne Entwickelung von Bromwasserstoff.

Die Entstehung des Benylens aus Triamylenbromür auf die oben beschriebene Weise erklärt sich dadurch, dafs zunächst durch die Einwirkung von essigsaurem Silberoxyd auf das Triamylenbromür, entsprechend der Gleichung :

$$Ɵ_{15}H_{30}Br_2 + \left.\begin{matrix} Ag_2 \\ 2(Ɵ_2H_3Ɵ) \end{matrix}\right\} Ɵ_2 = 2\,AgBr + \left.\begin{matrix} Ɵ_{15}H_{30} \\ 2(Ɵ_2H_3Ɵ) \end{matrix}\right\} Ɵ_2$$

Bromsilber und *essigsaures Triamylenoxyd* entsteht, dann aber letzteres durch Aetzkali in essigsaures Kali, Wasser und Benylen zerlegt wird, wie folgende Gleichung veranschaulicht :

$$\left.\begin{matrix} Ɵ_{15}H_{30} \\ 2(Ɵ_2H_3Ɵ) \end{matrix}\right\} Ɵ_2 + 2\left.\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\} Ɵ = \left.\begin{matrix} 2(Ɵ_2H_3Ɵ) \\ K_2 \end{matrix}\right\} Ɵ_2 + 2\,H_2Ɵ + Ɵ_{15}H_{28}$$

(Benylen).

Erinnert man sich bei dieser Gelegenheit an die von Wurtz bei der Bildung der Glycole beobachteten Vorgänge und berücksichtigt man ferner die von mir angegebene Bereitungsmethode von Diamylenoxyd *), so ergiebt sich mit Hinzuziehung der oben mitgetheilten Thatsachen, dafs die Reaction des trockenen und gepulverten Aetzkali's auf die Acetate der den verschiedenen Gliedern der Reihe $Ɵ_nH_{2n}$ entsprechenden Glycole auf drei verschiedene Weisen verlaufen könne. Und zwar haben wir :

1) Bei der Einwirkung von Kali auf die Acetate der den niedrigeren Gliedern der Reihe $Ɵ_nH_{2n}$ entsprechenden Glycole wird essigsaures Kali gebildet und Glycol abgeschieden. Z. B. :

$$\left.\begin{matrix} Ɵ_2H_4 \\ 2(Ɵ_2H_3Ɵ) \end{matrix}\right\} Ɵ_2 + 2\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} Ɵ = 2\left[\left.\begin{matrix} K \\ Ɵ_2H_3Ɵ \end{matrix}\right\} Ɵ\right] + \left.\begin{matrix} Ɵ_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} Ɵ_2.$$

---

*) Wiener Acad. Ber. XLV [2], 276.

2) Bei der Reaction des Kali's auf das Acetat des Diamylglycols entsteht neben essigsaurem Kali *Diamylenoxyd* und *Wasser*, wie die folgende Gleichung zeigt :

$$2\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{20}\\(\Theta_2H_3\Theta)\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2\left[\left.\begin{matrix}K\\\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\right] + \Theta_{10}H_{20}\Theta + H_2\Theta.$$

3) Endlich wird bei der Einwirkung des Kali's auf das Acetat des Triamylenglycols essigsaures Kali, Wasser und ein Kohlenwasserstoff, das *Benylen*, gebildet :

$$2\left.\begin{matrix}\Theta_{15}H_{30}\\(\Theta_2H_3\Theta)\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2\left[\left.\begin{matrix}K\\(\Theta_2H_3\Theta)\end{matrix}\right\}\Theta\right] + \Theta_{15}H_{28} + H_2\Theta + H_2\Theta.$$

Es geht hieraus hervor, dafs bei den höher zusammengesetzten Glycolen der Sauerstoff der Verbindung das Bestreben zeigt, mit dem Wasserstoff als Wasser auszutreten, und es ist demnach wahrscheinlich, dafs die Darstellung der höher zusammengesetzten Glycole nur schwierig oder vielleicht gar nicht gelingen wird.

Ueber die Umwandlung des Chlorbenzoyls zu Benzylalkohol;

von *E. Lippmann* *).

Vergleicht man die Formel der Chlorverbindung eines Säureradicals, $\Theta_7H_5\Theta Cl$ z. B., mit der des entsprechenden Aldehyds, $\Theta_7H_6\Theta$, so erscheint es theoretisch als möglich, durch Substitution von Wasserstoff an die Stelle des Chlors die Chlorverbindung in das Aldehyd umzuwandeln. Da solche Chlorverbindungen leicht durch Wasser zersetzt werden, so läfst sich nicht erwarten, dafs diese Umwandlung durch An-

*) Bulletin de la Société chimique 1865, IV, 249.

wendung der gewöhnlichen Mittel, des Zinks mit Schwefelsäure oder des Natriumamalgams mit Wasser, sich bewirken lasse. Man mufs ganz wasserfreien Wasserstoff anzuwenden suchen.

Ich liefs durch Natriumamalgam, welches mit einer Schichte Chlorbenzoyl überdeckt war, einen langsamen Strom von genügend trockenem Chlorwasserstoffgas gehen. Ich hatte mich vorher durch eine Analyse davon überzeugt, dafs das Chlorbenzoyl bei mehrtägiger Berührung mit dem Natriumamalgam seine Zusammensetzung nicht geändert hatte.

Das Natriumamalgam mufs flüssig sein und also nur wenig Natrium enthalten; sonst bilden sich andere Producte. Während der Reaction entwickelt sich nur wenig freies Wasserstoffgas, zum Beweise dafs der gröfsere Theil dieses Elementes gebunden wird.

Nach einigen Tagen wurde die Flüssigkeit von dem Amalgame getrennt. Um das noch übrige Chlorbenzoyl zu zersetzen, wurde Kalilösung zugesetzt und mit Aether geschüttelt; letzterer wurde dann abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit fractionirt. So wurde ein angenehm riechendes, zwischen 206 und 212° siedendes Oel erhalten, während ein brauner harzartiger Körper als Rückstand blieb. Die ölartige Flüssigkeit ergab 77,38 u. 77,59 pC. Kohlenstoff und 7,70 u. 7,58 pC. Wasserstoff; nach der Formel $\text{Є}_7H_8\Theta$ berechnen sich 77,70 pC. Kohlenstoff und 7,40 Wasserstoff. Die Flüssigkeit hat also die Zusammensetzung des Benzylalkohols, aber sie könnte auch damit nur isomer sein. — Ein Theil der Flüssigkeit wurde durch Salpetersäure in einem zugeschmolzenen Rohre zersetzt; nach dem Oeffnen der Röhre bildeten sich in derselben Krystalle einer mit allen Eigenschaften der Benzoësäure begabten Säure; das mit derselben dargestellte Silbersalz ergab 47,3 pC. Silber, während sich nach der Formel $\text{Є}_7H_5Ag\Theta_2$ 47,1 pC. Silber

berechnen. — Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde zur Darstellung des Essigsäure-Aethers verwendet. Hierzu wurde in der Flüssigkeit die theoretisch nöthige Menge Natrium gelöst; bei nachherigem Zusatz von Chloracetyl bildete sich neben Chlornatrium eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei der Destillation den Siedepunkt 205 bis 212° zeigte (essigsaures Benzyl $\left.\begin{matrix}Є_2H_3Θ\\Є_7H_7\end{matrix}\right\}Θ$ siedet bei 210°) und 72,34 pC. Kohlenstoff und 6,89 pC. Wasserstoff ergab (für das essigsaure Benzyl berechnen sich 72,0 pC. Kohlenstoff und 6,6 pC. Wasserstoff).

Die Einwirkung geht also vor sich gemäfs den folgenden Gleichungen :

$$\left.\begin{matrix}Є_7H_5Θ\\Cl\end{matrix}\right\} + 2H = \left.\begin{matrix}Є_7H_5Θ\\H\end{matrix}\right\} + ClH;$$

$$\left.\begin{matrix}Є_7H_5Θ\\H\end{matrix}\right\} + 2H = \left.\begin{matrix}Є_7H_7\\H\end{matrix}\right\}Θ.$$

Es bildet sich zunächst Benzoësäure-Aldehyd, und dieses Aldehyd vereinigt sich dann, wie bei Friedel's Versuchen, mit 2 At. Wasserstoff zu Benzylalkohol.

Ueber die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Bernsteinsäureäther;

von *K. Kraut.*

Ein Gemisch beider Flüssigkeiten nach gleichen Atomen erleidet beim Destilliren nur zum kleinsten Theil eine Zersetzung, aber erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohr auf 250° und läfst nach einigen Stunden erkalten, so zeigt sich

die Flüssigkeit gebräunt und mit Krystallen erfüllt; auch entweicht beim Oeffnen ein Gas, welches an der grüngesäumten Flamme seinen Chlorgehalt verräth. — Die Krystalle lassen sich durch Auspressen, Zerreiben, Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist reinigen; sie schmelzen bei 119° *) und zeigen die Eigenschaften sowie die Zusammensetzung des Bernsteinanhydrids.

0,2067 Grm. gaben 0,361 ЄΘ^2 und 0,078 $H^2\Theta$.

0,2460 Grm. gaben 0,4335 ЄΘ^2 und 0,086 $H^2\Theta$.

4 Є	48	47,65	48,05
4 H	4	4,17	3,88
3 Θ	48	—	—
$\text{Є}^4H^4\Theta^3$	100.		

War die Zersetzung, wie hiernach zu erwarten, nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^4\text{-Є}^2\Theta^2\\ 2\,\text{Є}^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}\text{Є}^7H^5\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^5\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\text{Є}^7H^5\Theta\\ \text{Є}^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^4\text{-Є}^2\Theta^2\\ \Theta\end{matrix}\right\}$$

---

*) Da Felix d'Arcet (Gmelin's Handbuch V, 276) den Schmelzpunkt des Bernsteinanhydrids zu 145° angiebt, so habe ich zum Vergleich Bernsteinanhydrid nach Gerhardt's Weise mit Hülfe von Chlorphosphor aus Bernsteinsäure dargestellt und den Schmelzpunkt desselben gefunden :

a. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist und Waschen mit Aether zu 119°,8;

b. nach darauffolgendem Sublimiren zu 119°,3;

c. nach nochmaligem Umkrystallisiren und Waschen des Sublimats mit Aether zu 119°,7;

also im Mittel zu 119°,6, nahe übereinstimmend mit dem obiger Krystalle. — Das Bernsteinanhydrid ist in kaltem und kochendem Aether sehr wenig löslich; es kann, ohne dafs Aetherbildung bemerkbar wird, aus kochendem absolutem Weingeist umkrystallisirt werden und scheidet sich aus dieser Flüssigkeit schon bei geringer Temperaturerniedrigung in langen Nadeln.

berechnen. — Ein a
Darstellung des Es
wurde in der Flüss
Natrium gelöst; bei
bildete sich neben Ch
Flüssigkeit, welche be
bis 212° zeigte (ess
210°) und 72,34 pC.
ergab (für das essig
Kohlenstoff und 6,6 p

Die Einwirkung
den Gleichungen:

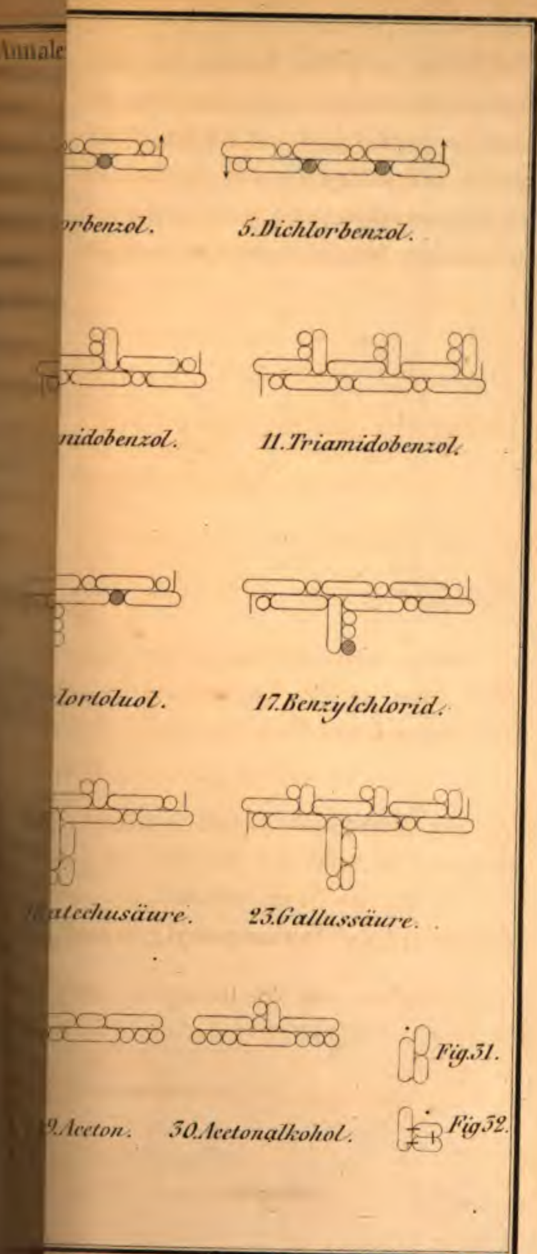
$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} +$$

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\} +$$

Es bildet sich zu
Aldehyd vereinigt si
mit 2 At. Wasserstoff

Ueber die Einw
Ber

Ein Gemisch bei
erleidet beim Destilli
setzung, aber erhitzt
2


Annale
orbenzol.
5. Dichlorbenzol.
nidobenzol.
11. Triamidobenzol.
lortoluol.
17. Benzylchlorid.
atechusäure.
23. Gallussäure.
Fig. 31.
9. Aceton.
30. Acetonalkohol.
Fig. 32.
Lith. Anst. v. M. Singer, Leipzig.

verlaufen, so mufste die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit Benzoëäther enthalten. In der That entwickelte sie nach dem Waschen mit Kalilauge den Geruch des Benzoëäthers und schied ein Oel ab, aus welchem durch Auflösen in Salpeterschwefelsäure und Fällen mit Wasser die characteristischen Krystalle des Nitrobenzoëäthers erhalten wurden.

Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthyl.

(Briefliche Mittheilung von J. A. Wanklyn.)

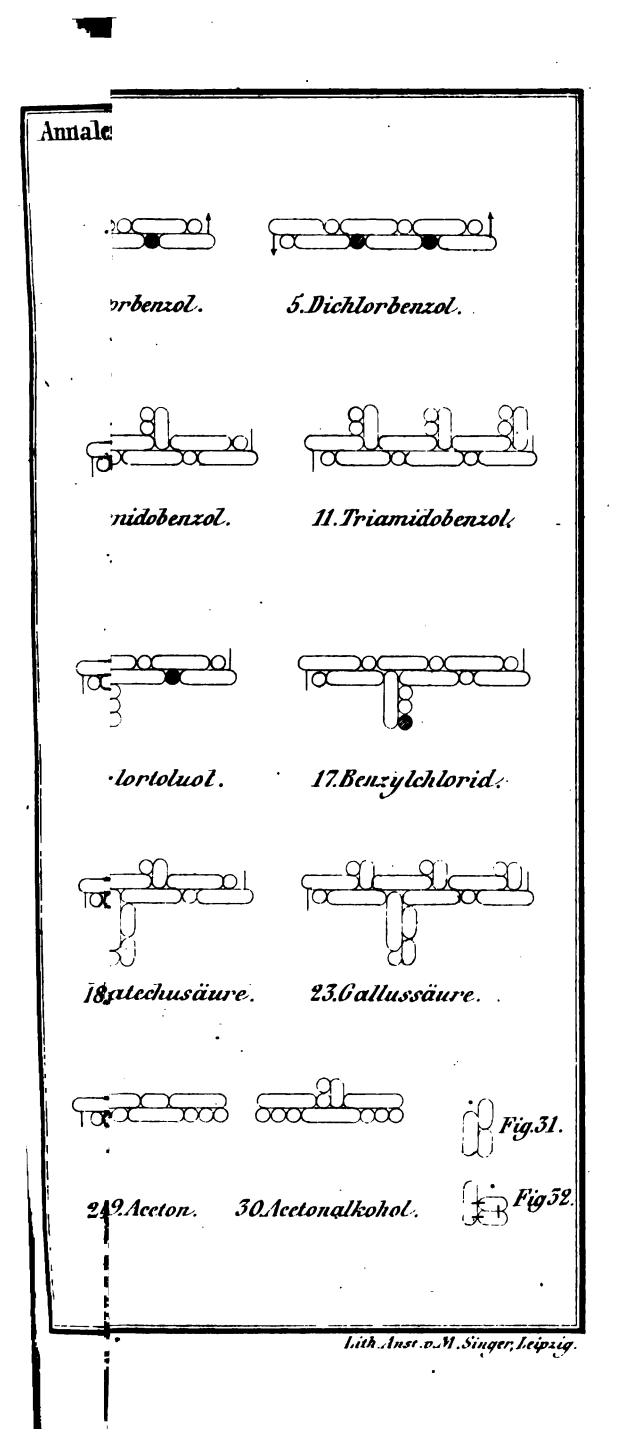
Durch Zusammenbringen von Kohlenoxyd und Natriumäthyl habe ich ein interessantes Resultat erhalten : Natrium wird frei und eine Flüssigkeit $CO(C_2H_5)_2$ gleichzeitig gebildet :

$$CO + 2\,NaC_2H_5 = Na_2 + CO(C_2H_5)_2.$$

Die Flüssigkeit $CO(C_2H_5)_2$ scheint Propion oder Aethyl-Propionyl zu sein; ich bin mit der Untersuchung derselben beschäftigt. Es ist zu erwarten, dafs bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriummethyl gewöhnliches Aceton entsteht.

London, den 28. December 1865.

Ausgegeben den 8. Februar 1866.



E.

*)
lich
nze
Di-
gen
In-
eri-
end
iti-
ung
die
en-
Bei
den
wir
un-
im

ver
sigl
nac
äthe
in f
terä

Ue

äthy
wird

Prop
besc
Kohl

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVII. Bandes drittes Heft.

Ueber das Dibenzyl;

von *A. Stelling* und *Rud. Fittig.*

Bei den Arbeiten über die Derivate des Diphenyls *) wurde der weiteren Untersuchung durch die aufserordentlich grofse Beständigkeit mancher Verbindungen eine Grenze gesteckt. Namentlich gelang es auf keine Weise, das *Dibromdiphenyl* $\mathrm{C_{12}H_8Br_2}$ in den entsprechenden zweiatomigen *Diphenylalkohol* $\mathrm{C_{12}H_{10}O_2}$ umzuwandeln. Eine ähnliche Indifferenz, wie diese Diphenylverbindungen, zeigen die Derivate der Muttersubstanz des Diphenyls, des Benzols, während bei denen des homologen Toluols weit leichter wechselseitiger Austausch stattfindet. Es lag daher die Vermuthung nahe, dafs auch das vom Toluol derivirende Dibenzyl für die weitere Untersuchung dieser interessanten Gruppe von Kohlenwasserstoffen geeigneter als das Diphenyl sein würde. Bei unseren in dieser Richtung angestellten Versuchen fanden wir diese Voraussetzung leider nicht bestätigt, aber wir haben bei dieser Gelegenheit doch eine Anzahl nicht uninteressanter Derivate des Dibenzyls erhalten, welche wir im Nachfolgenden beschreiben wollen.

---

*) Diese Annalen CXXIV, 275 und CXXXII, 201.

1) *Darstellung und Eigenschaften des Dibenzyls.* — Das Dibenzyl wurde im Allgemeinen nach der Methode von Cannizzaro und Rossi*) dargestellt; nur fanden wir es praktisch, das Chlortoluol (Chlorbenzyl) mit etwa der doppelten Menge eines indifferenten Kohlenwasserstoffs zu verdünnen. Wir wandten dazu das beim Fractioniren des käuflichen Benzols erhaltene, bei etwa 100° siedende Gemisch von Benzol und Toluol an. Da bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung nur äufserst langsam stattfand, erhitzten wir den mit einem aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühler in Verbindung gesetzten Kolben von Zeit zu Zeit gelinde, und isolirten nach Beendigung der Reaction das Dibenzyl genau auf dieselbe Weise, wie früher beim Diphenyl angegeben ist (vgl. diese Annalen CXXXII, 202). — Die Darstellung gröfserer Quantitäten von reinem Monochlortoluol ist indefs mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, weil man stets eine ziemlich beträchtliche Quantität niedriger und höher siedender Producte erhält, von denen das Chlortoluol nur durch oft wiederholte fractionirte Destillation zu trennen ist. Wie es scheint zersetzt sich aber bei jeder erneuerten Destillation auch ein Theil des Chlortoluols, wenigstens steht schliefslich die Ausbeute an nahezu constant siedendem Producte in keinem Verhältnifs mehr zu der Quantität des angewandten Toluols. Wir hofften diesem Uebelstande durch Anwendung von Monobromtoluol **) entgehen zu können, da dieses sehr leicht in beliebiger Quantität rein zu erhalten ist; allein es zeigte sich bei mehrmals wiederholten Versuchen, dafs dieses zur Darstellung des krystallisirten Dibenzyls auffälliger Weise durchaus nicht geeignet ist. Es wird vom Natrium leichter, vollständiger und bei niedrigerer Temperatur zersetzt, als

*) Diese Annalen CXXI, 250.

**) Daselbst CXXXVI, 301.

die Chlorverbindung, aber man erhält schliefslich eine hoch siedende Flüssigkeit, aus der sich nach längerem Stehen nur sehr geringe Quantitäten von krystallisirtem Dibenzyl absetzen. Wir haben diese flüssige Verbindung bis jetzt nicht weiter untersucht, da sie nahezu bei derselben Temperatur wie das Dibenzyl siedete und schwer von diesem vollständig zu befreien war; wir halten es aber für aufserordentlich wahrscheinlich, dafs sie mit dem Dibenzyl isomerisch ist.

Der Eine von uns hat schon früher *) die Ansicht ausgesprochen, dafs das Monobromtoluol und das Monochlortoluol (Chlorbenzyl) von Cannizzaro nicht analog constituirte Verbindungen, sondern dafs in ihnen zwei verschiedene Wasserstoffatome des Toluols durch die Salzbilder substituirt seien. Das so sehr abweichende Verhalten der Chlorverbindung und der Bromverbindung gegen metallisches Natrium ist eine kräftige Stütze für diese Ansicht. Von C. Märker **) sind vor Kurzem zwei mit dem Dibenzyl isomere Verbindungen : das *β Benzyl*, eine gut krystallisirende, bei 115° schmelzende Substanz, und das *γ Benzyl*, ein harziger, nicht unzersetzt destillirender Körper beschrieben worden. Wir heben hervor, dafs die aus dem Bromtoluol entstehende Verbindung jedenfalls mit keiner dieser beiden Verbindungen identisch ist.

In Betreff der Eigenschaften des Dibenzyls fanden wir alle Angaben von Cannizzaro und Rossi bestätigt. Es unterscheidet sich dieser Kohlenwasserstoff von dem Diphenyl besonders characteristisch dadurch, dafs er aus Alkohol stets in zolllangen stark glänzenden Spiefsen krystallisirt, während

*) a. a. O.

**) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, I, 225.

das Diphenyl unter gleichen Verhältnissen immer in grofsen, dem Naphtalin äufserst ähnlichen Blättern erhalten wird.

2) *Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Dibenzyl.* — Beim Uebergiefsen mit rauchender Salpetersäure färbt sich der Kohlenwasserstoff vorübergehend schwarz und löst sich dann unter heftiger Reaction und Wärmeentwickelung in der Säure klar auf. Mäfsigt man die Einwirkung durch Abkühlung von Aufsen und schüttet nach beendigter Reaction die Masse in Wasser, so erhält man eine weifse krystallinische Masse, die aus zwei verschiedenen Nitroverbindungen besteht. Durch Krystallisiren aus vielem heifsem Alkohol lassen sich diese von einander trennen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich zuerst schwach gelb gefärbte Nadeln ab, die für sich gesammelt und so oft aus Alkohol umkrystallisirt wurden, bis der Schmelzpunkt derselben absolut constant blieb. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel des *Dinitrodibenzyls* $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$.

I. 0,2293 Grm. gaben 0,5182 CO_2 = 0,1413 C und 0,09585 H_2O = 0,01065 H.

II. 0,200 Grm. gaben 0,4475 CO_2 = 0,12205 C und 0,0840 H_2O = 0,00933 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{14}	168	61,76	61,62	61,02
H_{12}	12	4,41	4,64	4,67
N_2	28	10,30	—	—
O_4	64	23,53	—	—
	272	100,00.		

Das Dinitrodibenzyl krystallisirt in langen feinen, schwach gelblich gefärbten, sehr zerbrechlichen Nadeln; es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem Alkohol, in Aether, Chloroform und Benzol; es schmilzt bei 166 bis 167°, zersetzt sich in höherer Tem-

peratur unter Schwärzung und verbrennt an der Luft mit rufsender Flamme.

Beim Verdunsten der Mutterlaugen, aus denen das Dinitrodibenzyl krystallisirt war, schied sich eine andere Verbindung in unreinem Zustande theils in Warzen, theils als dickes Oel ab. Durch wiederholtes Lösen in heifsem Alkohol und Erkaltenlassen konnte keine reine Verbindung erhalten werden. Erst als wir die unreine Masse mit weniger Alkohol, als zur völligen Lösung erforderlich war, auskochten und das beim Erkalten sich Abscheidende wiederholt auf dieselbe Weise behandelten, gelang es uns, eine verhältnifsmäfsig geringe Quantität einer reinen Substanz daraus zu isoliren, deren Schmelzpunkt sich bei öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht mehr änderte.

I. 0,2774 Grm. dieser Verbindung gaben 0,6258 CO_2 = 0,17067 C und 0,117 H_2O = 0,013 H.

II. 0,2178 Grm. gaben 0,490 CO_2 = 0,13364 C und 0,0963 H_2O = 0,0107 H.

III. 0,197 Grm. gaben 18,3 CC. Stickgas bei 7° und 744^{mm} Druck = 0,02172 N.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{14}	168	61,76	61,53	61,86	—
H_{12}	12	4,41	4,65	4,91	—
N_2	28	10,30	—	—	11,02
O_4	64	23,53	—	—	—
	272	100,00.			

Diese Verbindung hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie das Dinitrodibenzyl, besitzt aber vollständig verschiedene Eigenschaften. Wir nennen sie *Isodinitrodibenzyl.*

Das Isodinitrodibenzyl ist in Alkohol leichter löslich als das Dinitrodibenzyl und krystallisirt daraus in kleinen, aufserordentlich feinen Nadeln, die getrocknet eine voluminöse, weiche, wollige Masse bilden. Beim Behandeln mit sieden-

dem Alkohol schmilzt es, bevor es sich löst, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung stets in Krystallen ab. Nur wenn es noch nicht völlig rein ist, setzt es sich anfänglich als geschmolzene, später erstarrende Masse ab. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 74 bis 75°, also mehr als 90° niedriger als der des Dinitrodibenzyls.

Das Dibenzyl gleicht in dieser merkwürdigen Eigenschaft, mit rauchender Salpetersäure gleichzeitig zwei isomere, aber gänzlich von einander verschiedene Nitroverbindungen zu liefern, vollständig dem Diphenyl.

3) *Reduction der Nitroverbindungen.* — Das Dinitrodibenzyl löste sich beim Erwärmen mit Zinn und concentrirter Salzsäure leicht auf. Aus der vom Zinn abgegossenen Lösung krystallisirten beim Erkalten glänzende, stark lichtbrechende Schuppen eines Doppelsalzes von Chlorzinn mit dem salzsauren Salz der neuen Base.

Um die freie Base zu erhalten wurde die durch Verdunsten von der meisten Salzsäure und durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung auf ein kleines Volumen gebracht und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Es schied sich ein weifser, anscheinend amorpher Niederschlag ab, der mit kaltem Wasser gewaschen und aus vielem siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Die Analyse ergab für die so gereinigte Base die Formel $C_{14}H_{16}N_2 = C_{14}H_{12}(NH_2)_2$.

I. 0,1906 Grm. gaben 0,553 CO_2 = 0,1508 C und 0,1305 H_2O = 0,0145 H.

II. 0,2513 Grm. gaben 0,729 CO_2 = 0,19882 C und 0,178 H_2O = 0,01978 H.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{14}	168	79,24	79,12	79,12
H_{16}	16	7,55	7,60	7,87
N_2	28	13,21	—	—
	212	100,00.		

Das *Diamidodibenzyl* gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem homologen Benzidin. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in völlig farblosen, prachtvoll glänzenden Schuppen, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser leichter, aber weniger leicht als das Benzidin, in Alkohol dagegen sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 132° und sublimirt in höherer Temperatur fast unzersetzt. Mit Säuren verbindet es sich zu gut characterisirten Salzen.

Das *salzsaure Diamidodibenzyl*, $\mathrm{C_{14}H_{16}N_2}$, 2 HCl, bildet kleine farblose Krystalle. Man erhält es am Leichtesten, wenn man die warme Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit concentrirter Salzsäure versetzt und erkalten läfst. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in concentrirter Salzsäure wenig löslich.

0,3735 Grm. gaben 0,3711 AgCl = 0,0944 ClH.

	Berechnet		Gefunden
$\mathrm{C_{14}H_{16}N_2}$	212	74,39	—
2 HCl	73	25,61	25,28
	285	100,00.	

Das *schwefelsaure Diamidodibenzyl*, $\mathrm{C_{14}H_{16}N_2}$, $\mathrm{H_2SO_4}$, wird als ein weifses krystallinisches Pulver erhalten, wenn man zu der in siedendem Wasser suspendirten freien Base so lange verdünnte Schwefelsäure setzt, bis Auflösung erfolgt ist, und darauf erkalten läfst. Es scheidet sich auch auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der nicht gar zu verdünnten Lösung des salzsauren Salzes ab. Es ist schwer löslich in Wasser, aber nicht so schwer, wie das schwefelsaure Benzidin; namentlich ist es leichter löslich als die freie Base, während beim Benzidin bekanntlich das Umgekehrte der Fall ist.

0,2145 Grm. gaben 0,1598 $\mathrm{BaSO_4}$ = 0,0672 $\mathrm{H_2SO_4}$.

	Berechnet		Gefunden
$C_{14}H_{16}N_2$	212	68,39	—
H_2SO_4	98	31,61	31,33
	310	100,00.	

Das *neutrale oxalsaure Diamidodibenzyl*, $C_{14}H_{16}N_2, H_2C_2O_4$, wurde wie das schwefelsaure Salz dargestellt. Es bildet ein in Wasser ziemlich schwer lösliches krystallinisches Pulver.

0,214 Grm. gaben 0,4964 CO_2 = 0,1354 C und 0,116 H_2O = 0,01289 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	63,58	63,27
H_{18}	18	5,96	6,02
N_2	28	9,27	—
O_4	64	21,19	—
	302	100,00.	

Das neutrale Salz entsteht als voluminöser Niederschlag auch auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak zu der Lösung des salzsauren Salzes. Wendet man aber freie Oxalsäure an, so tritt anfänglich keine Fällung ein, nach einiger Zeit indefs scheiden sich grofse, harte, völlig durchsichtige, prismatische Krystalle eines *sauren* Salzes ab, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem etwas löslich sind. Die Analyse ergab für dieses Salz die Formel :

$$C_{14}H_{16}N_2, 2 H_2C_2O_4 + 3 H_2O.$$

I. 0,4245 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,052 H_2O.

II. 0,462 Grm. mit Hülfe von Essigsäure in Lösung gebracht und mit $CaCl_2$ gefällt lieferten 0,1161 CaO, entsprechend 0,1866 $H_2C_2O_4$.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C_{14}H_{16}N_2$	212	47,53	—	—
$2 (H_2C_2O_4)$	180	40,36	—	40,39
$3 H_2O$	54	12,11	12,25	—
	446	100,00.		

III. 0,1286 Grm. des bei 100° entwässerten Salzes gaben 0,2625 CO_2 = 0,07159 C und 0,062 H_2O = 0,00689 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{18}	216	55,10	55,67
H_{20}	20	5,10	5,36
N_2	28	7,14	—
O_9	128	32,66	—
	392	100,00.	

Das *salzsaure Diamidodibenzyl-Platinchlorid*, $C_{14}H_{16}N_2$, 2 HCl, $PtCl_4$, scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zu der concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes nach kurzer Zeit in prachtvollen, goldglänzenden, concentrisch vereinigten Nadeln ab, die aber bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit sich rasch zersetzen, dabei ihren Glanz verlieren und schliefslich in ein braunes, mifsfarbiges, nicht krystallinisches Pulver übergehen.

0,4995 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,1525 Grm. = 30,53 pC. Pt.

Die obige Formel verlangt 31,59 pC. Pt. Die Differenz hat ihren Grund offenbar in einer schon beim Trocknen des Salzes stattgefundenen geringen Zersetzung.

Wendet man bei der Darstellung dieses Salzes anstatt der wässerigen eine alkoholische Lösung von salzsaurem Diamidodibenzyl an, so erhält man keine Krystalle, sondern nur einen braunen flockigen Niederschlag.

Das *phosphorsaure Diamidodibenzyl* ist ein in Wasser wenig löslicher, weifser Niederschlag, der auf Zusatz von phosphorsaurem Natron zu der Lösung des salzsauren Salzes entsteht.

Das *chromsaure* Salz scheidet sich beim Vermischen einer Lösung des salzsauren Salzes mit saurem chromsaurem Kali in ziemlich grofsen goldgelben, stark glänzenden Nadeln ab, die in Wasser ziemlich schwierig löslich sind und in

Berührung damit sich rasch zersetzen und in ein braunes, wie es scheint, amorphes Pulver übergehen.

Das oben beschriebene Isodinitrodibenzyl wird durch Zinn und Salzsäure ebenfalls leicht zu einer Base reducirt, aber diese ist so aufserordentlich unbeständig, dafs es uns nicht möglich war, sie oder eines ihrer Salze in reinem Zustande zu erhalten *).

4) *Einwirkung von Brom auf das Dibenzyl.* — Brom wirkt sehr energisch auf das Dibenzyl ein und bildet Substitutionsproducte. Mäfsigt man die Reaction dadurch, dafs man das Dibenzyl in Wasser suspendirt und allmälig so lange Brom hinzufügt, bis sich eine braune teigige Masse gebildet hat, so entsteht im Wesentlichen ein Gemenge von Mono- und Dibromverbindung, bei Anwendung von mehr Brom ein Gemenge von Di- und Tribromverbindung. Selbst bei der gröfsten Vorsicht ist es uns nicht gelungen, eins dieser Substitutionsproducte allein zu erhalten.

Das *Monobromdibenzyl*, $C_{14}H_{13}Br$, läfst sich durch Alkohol leicht von der Dibromverbindung trennen. Das von freiem Brom braun gefärbte teigige Product der Einwirkung von Brom auf Dibenzyl wurde mit Natronlauge bis zur Entfärbung gewaschen und darauf in der nöthigen Menge siedenden Alkohols gelöst. Beim Erkalten schied sich die Dibromverbindung fast vollständig ab. Die davon getrennte Mutterlauge lieferte, nachdem die gröfste Menge des Alkohols durch Destillation entfernt war, ein goldgelbes dickflüssiges

---

*) Auch in dieser Hinsicht gleicht das Isodinitrodibenzyl dem Isodinitrodiphenyl. Ich habe mich früher lange Zeit damit beschäftigt, aus der letzteren Verbindung die entsprechende, mit dem Benzidin isomere Base darzustellen, erhielt jedoch stets nur braunschwarze, theerartige Zersetzungsproducte derselben. *Fittig.*

Oel, aus dem nach längerem Stehen über Schwefelsäure bei niedriger Temperatur noch eine kleine Quantität von Dibromdibenzyl herauskrystallisirte. Das davon abgegossene Oel wurde durch Destillation vollständig gereinigt.

I. 0,317 Grm. gaben 0,743 $ЄO_2$ = 0,20264 Є und 0,1485 $H_2Θ$ = 0,0165 H.

II. 0,322 Grm. gaben 0,230 AgBr = 0,0979 Br.

III. 0,546 Grm. gaben 0,398 AgBr = 0,169 Br.

IV. 0,4425 Grm. gaben 0,3125 AgBr = 0,133 Br.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
$Є_{14}$	168	64,37	63,92	—	—	—
H_{13}	13	4,98	5,20	—	—	—
Br	80	30,65	—	30,40	30,95	30,05
	261	100,00.				

Das Monobromdibenzyl bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches unter 0° krystallinisch erstarrt und über 320° ohne Zersetzung siedet. Das spec. Gewicht wurde bei 9° = 1,318 gefunden.

Bei mehrtägigem Erhitzen mit alkoholischen Lösungen von Ammoniak, Jodkalium und Cyankalium in zugeschmolzenen Röhren auf 140° blieb das Monobromdibenzyl vollständig unverändert.

Das *Dibromdibenzyl*, $Є_{14}H_{12}Br_2$, auf die oben beschriebene Weise von der Monobromverbindung getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt, krystallisirt in völlig farblosen, durchsichtigen, das Licht stark brechenden, harten Prismen. Aus ganz concentrirten Lösungen scheidet es sich zuweilen auch in zolllangen, sehr feinen Nadeln ab. Es ist in kaltem Alkohol und Benzol fast unlöslich, in heifsem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 114 bis 115°.

Gegen alkoholische Lösungen von Jodkalium, Cyankalium, Ammoniak und essigsaurem Kali verhält sich das

Dibromdibenzyl eben so indifferent wie die Monobromverbindung.

I. 0,2167 Grm. gaben 0,399 $ЄΘ_2$ = 0,10882 Є und 0,0755 $H_2Θ$ = 0,00837 H.

II. 0,2484 Grm. gaben 0,275 AgBr = 0,1170 Br.

III. 0,2207 Grm. gaben 0,247 AgBr = 0,1051 Br.

IV. 0,278 Grm. gaben 0,3122 AgBr = 0,13285 Br.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
$Є_{14}$	168	49,41	50,21	—	—	—
H_{12}	12	3,53	3,87	—	—	—
Br_2	160	47,06	—	47,10	47,62	47,78
	340	100,00.				

Das *Tribromdibenzyl*, $Є_{14}H_{11}Br_3$, bildet sich in geringer Menge neben der Dibromverbindung bei Anwendung von so viel Brom, dafs die anfänglich teigige Masse wieder fest und bröckelig wird. Es ist in siedendem Alkohol noch schwieriger löslich als die Dibromverbindung, kann aber durch blofses Umkrystallisiren nicht von dieser getrennt werden, da sich stets eine grofse Menge von Dibromverbindung mit ausscheidet. Die letztere Verbindung krystallisirt beim langsamen Erkalten stets in compacten Prismen, die Tribromverbindung dagegen in kleinen leichten Blättchen. Schüttelt man nun nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit den abgeschiedenen Krystallen einige Zeit und überläfst sie dann der Ruhe, so setzen sich die schwereren Prismen rasch zu Boden, während die Blättchen suspendirt bleiben; giefst man darauf ab und wiederholt dieselbe Operation noch einige Male mit neuen Portionen Alkohol, so gelingt es, die beiden Verbindungen mechanisch fast vollständig von einander zu trennen. Von den letzten Spuren von Dibromverbindung kann das Tribromdibenzyl dann durch mehrmaliges Umkrystalliren aus heifsem Alkohol oder Benzol leicht gereinigt werden. In reinem Zustande bildet es kleine perlmutterglän-

zende Blättchen, die sich bei 170°, ohne zu schmelzen, unter Schwärzung zersetzen.

0,2928 Grm. gaben 0,892 AgBr = 0,16681 Br.

	Berechnet		Gefunden
$C_{14}H_{11}$	179	42,72	—
Br_3	240	57,28	56,97
	419	100,00.	

Um die Tribromverbindung in gröfserer Menge zu erhalten, brachten wir die reine krystallisirte Dibromverbindung unter Wasser mit überschüssigem Brom zusammen. Nach einigen Tagen hatten sich aus dem braunen Gemisch harte Krystallaggregate ausgeschieden, die in Alkohol fast unlöslich waren. Mit Natronlauge gewaschen und aus siedendem Benzol umkrystallisirt bildeten sie kleine, harte, wohl ausgebildete, völlig farblose Prismen, die aber nicht Tribromdibenzyl waren, sondern die Zusammensetzung des *sechsfach-gebromten Dibenzyls*, $C_{14}H_8Br_6$, hatten.

I. 0,3585 Grm. gaben 0,616 AgBr = 0,26213 Br.

II. 0,3917 Grm. gaben 0,674 AgBr = 0,2868 Br.

III. 0,2048 Grm. gaben 0,2019 CO_2 = 0,05506 C und 0,033 H_2O = 0,00366 H.

IV. 0,2353 Grm. gaben 0,230 CO_2 = 0,0627 C und 0,0408 H_2O = 0,00453 H.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{14}	168	25,61	—	—	26,88	26,66 *)
H_8	8	1,22	—	—	1,79	1,92
Br_6	480	73,17	73,12	73,22	—	—
	656	100,00.				

*) Die nicht unbedeutende Differenz im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt rührt wahrscheinlich daher, dafs sich bei der Elementaranalyse etwas Brom mit verflüchtigte. Bei einem so hohen Bromgehalt ist es schwer, durch Verbrennen mit Kupferoxyd genaue Zahlen zu erhalten.

5) *Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dibromdibenzyl.* — Beim Uebergiefsen mit rauchender Salpetersäure wird das Dibromdibenzyl in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen tritt vollständige Lösung ein und beim nachherigen Erkalten scheidet sich das nitrirte Product krystallinisch ab, während eine rothe theerartige Substanz in der Salpetersäure gelöst bleibt. Um diese zu entfernen filtrirten wir vor der Behandlung mit Wasser die Krystalle durch Asbest ab. Die Krystalle selbst bestanden aus mehreren Nitroverbindungen, von denen wir jedoch nur eine in vollständig reinem Zustande erhalten konnten. Die mit Wasser gewaschene Krystallmasse wurde mit Alkohol ausgekocht. Es blieb ein weifses unlösliches Pulver zurück, welches sich in heifsem Benzol löste und durch Umkrystallisiren daraus leicht gereinigt werden konnte. Für diese Verbindung, die der Quantität nach das Hauptproduct der Zersetzung war, ergab die Analyse die Formel des *Dinitrodibromdibenzyls*, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2Br_2$.

I. 0,254 Grm. gaben 0,3647 CO_2 = 0,099464 C und 0,0666 H_2O = 0,0074 H.

II. 0,2211 Grm. gaben 0,1947 AgBr = 0,08285 Br.

III. 0,210 Grm. gaben 0,188 AgBr = 0,07787 Br.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{14}	168	39,07	39,16	—	—
H_{10}	10	2,33	2,91	—	—
Br_2	160	37,21	—	37,47	37,08
N_2	28	6,51	—	—	—
O_4	64	14,88	—	—	—
	430	100,00.			

Das Dinitrodibromdibenzyl krystallisirt in sehr gut ausgebildeten schwertförmigen Krystallen, die bei 204 bis 205° schmelzen, in kaltem und siedendem Alkohol fast völlig unlöslich, in kaltem Benzol wenig, in siedendem leichter löslich

sind. Aus sehr verdünnten Lösungen scheidet es sich in kleinen, am Glase sehr fest haftenden Krystallen ab.

6) *Verhalten des Dibenzyls gegen Chromsäure.* — Dibenzyl wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war, in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit anfänglich im Wasserbade, und da die Farbe der Lösung sich bei dieser Temperatur nicht veränderte, später im Luftbade auf 140° erhitzt. Es fand jetzt Reduction der Chromsäure statt, aber beim Oeffnen der Röhren entwich viel Sauerstoffgas und das Dibenzyl war unangegriffen geblieben.

Das Dibenzyl verbindet sich leicht mit rauchender Schwefelsäure, aber es gelang uns nicht, die entstandene Sulfosäure von der Schwefelsäure zu trennen. Sie giebt wie die Disulfodiphenylsäure mit Baryt, Blei u. s. w. unlösliche Salze, und auch die Löslichkeit der übrigen Salze ist so nahezu dieselbe, wie die der schwefelsauren, dafs wir nicht im Stande waren, sie davon zu trennen.

Laboratorium zu Göttingen, October 1865.

Nachschrift.

Michaelson und Lippmann *) erhielten vor Kurzem bei der Einwirkung von Natrium auf das Bittermandelölbromid einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$, der alle Eigenschaften des Dibenzyls besafs, den sie aber trotzdem nur für isomerisch damit hielten und *Isobenzyl* nannten, weil er sich

*) Compt. rend. LX, 721; diese Annalen Supplementbd. IV, 113.

gegen Brom scheinbar anders als das Dibenzyl verhielt. Die Theorie macht die Existenz eines mit dem Dibenzyl nur isomeren Kohlenwasserstoffes sehr wahrscheinlich, und in der That scheint ein solcher, wie bereits erwähnt, bei der Einwirkung von Natrium auf das Monobromtoluol zu entstehen. Es ist meine Absicht, denselben in der nächsten Zeit genauer zu untersuchen. Im Monobromtoluol [$\mathrm{C_6H_4Br(CH_3)}$] aber steht das Brom unzweifelhaft an einer anderen Stelle als das Chlor in Cannizzaro's Chlorbenzyl [$\mathrm{C_6H_5(CH_2Cl)}$], und es ist leicht zu verstehen, dafs durch die Wegnahme des Chlors oder Broms zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe entstehen werden. Das Bittermandelölbromid [$\mathrm{C_6H_5(CHBr_2)}$] aber ist dem Chlorbenzyl analog constituirt, da es durch Ersetzung des Sauerstoffs im Bittermandelöl [$\mathrm{C_6H_5(CHO)}$] durch 2 Atome Brom entsteht. Wird diesem nun, wie es bei den Versuchen von Michaelson und Lippmann der Fall war, ein Atom Brom ganz entzogen und das andere durch Wasserstoff ersetzt, so kann der Theorie nach nur wirkliches Dibenzyl, aber keine damit nur isomerische Verbindung entstehen. Michaelson und Lippmann erhielten aus ihrem Kohlenwasserstoff mit Brom eine von den früher beschriebenen Substitutionsproducten verschiedene Verbindung; aber auch die Verhältnisse, unter denen sie das Brom einwirken liefsen, waren ganz andere, als bei unseren Versuchen. Sie fügten Brom zu der ätherischen Lösung, während wir das Dibenzyl unter Wasser mit Brom zusammenbrachten. Da möglicher Weise hierin der Grund des abweichenden Resultates liegen konnte, wiederholte ich den Versuch mit einer gröfseren Quantität reinen Dibenzyls in der Weise von Michaelson und Lippmann. Zu der ziemlich concentrirten Lösung in reinem (wasser- und alkoholfreiem) Aether wurde die berechnete Menge Brom (auf 1 Mol. Dibenzyl 1 Mol. Brom) langsam hinzugefügt. Sofort schieden sich

glänzende Nadeln ab. Da aber die Menge derselben in keinem Verhältnifs stand zu der des angewandten Dibenzyls, liefs ich das Ganze in einem gut verschlossenen Gefäfs 24 Stunden im Dunkeln stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Quantität der Krystalle nicht vermehrt, aber die vorher ganz homogene Flüssigkeit hatte sich in zwei, nahezu gleich grofse, scharf getrennte Schichten geschieden, deren untere fast reines Monobromdibenzyl $G_{14}H_{13}Br$ war *). Die auf diesem schwimmenden Krystalle besafsen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol alle Eigenschaften der von Michaelson und Lippmann beschriebenen Bromverbindung. Um zu entscheiden, ob diese wirklich, wie Michaelson und Lippmann annehmen, ein Additionsproduct des Dibenzyls $G_{14}H_{14}Br_2$ und nicht etwa ein isomeres Dibromdibenzyl $G_{14}H_{12}Br_2$ sei, was mir bei der grofsen Tendenz dieser Kohlenwasserstoffe, isomerische Substitutionsproducte zu bilden, nicht unwahrscheinlich schien, habe ich die Krystalle mit alkoholischem Kali behandelt. Beim Kochen lösten sie sich nach einiger Zeit klar darin auf und auf Zusatz von Wasser schied sich jetzt reines Monobromdibenzyl in schweren nicht erstarrenden Oeltropfen aus. Das Dibenzyl besitzt demnach in der That die Fähigkeit, unter gewissen Umständen sich direct mit 2 Atomen Brom zu vereinigen. Sehr wahrscheinlich ist auch die oben als Tribromdibenzyl beschriebene Verbindung, die wir nur in kleiner Menge erhielten, nicht $G_{14}H_{11}Br_3$, sondern $G_{14}H_{13}Br, Br_2$ (berechnet 57,01 pC. Br, gefunden 56,97 pC.), denn sie zersetzt sich, wie die Verbindung $G_{14}H_{14}Br_2$, ohne zu schmelzen, schon unter 200°, während das sechsfach-gebromte Dibenzyl noch ohne Zersetzung schmilzt. Dann ist es auch zugleich klar, wefshalb

*) Zur Darstellung dieser Verbindung scheint mir diefs der beste Weg zu sein.

wir diese Verbindung durch Einwirkung von Brom auf das Dibromdibenzyl nicht darzustellen vermochten.

Nach diesen Versuchen kann es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dafs das sogenannte Isobenzyl nur gewöhnliches Dibenzyl ist. Dafs Michaelson und Lippmann neben der krystallisirten Verbindung $C_{14}H_{14}Br_2$ kein Monobromdibenzyl erhielten, wird entweder daher rühren, dafs ihre Lösung verdünnter war und dieses gelöst blieb, oder dafs sie die Krystalle kurze Zeit nach ihrer Bildung abfiltrirten.

Göttingen, den 3. Januar 1866. *Fittig.*

Ueber das Corydalin;

von *Herm. Wicke.*

Zu den Pflanzenstoffen, welche bereits mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen sind, deren Resultate aber der Vermuthung Raum gaben, dafs zur Untersuchung kein reines Material gedient hat, gehört das Corydalin, ein Alkaloïd, welches im Jahre 1826 von Wackenroder in den Wurzelknollen von Bulbocapnus cavus Bernh. (Corydalis tuberosa DC.) entdeckt wurde*). Wackenroder erhielt dasselbe in ungefärbten prismatischen Krystallen oder feinschuppig krystallinischer Form. Die Lösung in Alkohol zeigte, wie die wässerige Lösung der Salze, von denen aber keins krystallisirt erhalten wurde, eine gelblich-grüne Farbe; Wackenroder schreibt dieselbe einer eigenen chemischen Beschaffenheit des Alkaloïds zu. Concentrirte

---

*) Kastner's Archiv VIII, 423.

Salpetersäure löst jenes Alkaloïd mit blutrother Farbe. — Peschier stellte 1830 das Corydalin ebenfalls dar *) und suchte es ferner in der Fumaria officin., allerdings ohne Erfolg. Peschier erhielt einige der Salze krystallisirt, dieselben verwandelten sich aber bald in eine Masse von harzartigem Ansehen. — 1832 erhielt Winckler **) das Corydalin aus den frischen Wurzelknollen, und kam zu Resultaten, welche die Angaben Wackenroder's bestätigten. — Döbereiner ***) lieferte dann die erste Elementaranalyse und berechnete die Formel $C^{34}H^{44}N^{2}O^{10,5}$. Die Sättigungscapacität konnte wegen Mangel an Material nicht ermittelt werden. — Dann beschäftigte sich Ruickholdt mit der Darstellung und Untersuchung des Corydalins †). Das Material, welches demselben zur Analyse diente, wurde durch Ausziehen der Wurzelknollen mit salzsaurem Wasser, Fällen mit Soda, Lösen des Niederschlags in Alkohol und Verdunsten des Auszugs zur Trockne erhalten. Die Analyse ergab die Formel $C^{45}H^{54}N^{2}O^{18}$. Ludwig setzte die von Ruickholdt nicht beendete Untersuchung fort, um das Atomgewicht des Corydalins zu ermitteln. Er unterwarf das salzsaure Salz der Analyse und gelangte zu einer Formel, welche zu der Ruickholdt's nicht in geradem Verhältnisse steht, nämlich : $C^{25}H^{30}NO^{10}$. — Die neuesten Arbeiten sind von Müller ††) und Leube †††). Müller fällte den salzsauren Auszug der Wurzelknollen mit Soda, löste den Niederschlag in verdünnter Salzsäure und fällte wieder mit Soda.

*) Pharmac. Centralblatt, 1830, S. 404.

**) Daselbst, 1832, 301.

***) Archiv d. Pharmacie, 1838, XIII, 62.

†) Daselbst, 1847, zweite Reihe, XLIX, 139.

††) Vierteljahrsschrift für pract. Pharm. VIII. Bd., Heft 4.

†††) Daselbst IX. Bd., Heft 4.

Den getrockneten Niederschlag löste er in Terpentinöl oder Schwefelkohlenstoff, schüttelte mit salzsaurem Wasser und fällte diesen Auszug mit Kali. Krystallisirt konnte Müller weder das Alkaloïd noch irgend eine Verbindung erhalten. Der Schmelzpunkt liegt nach ihm bei 70°. Widersprechend den früheren Angaben wird nach Müller das Corydalin von Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst. Die Analyse ergab die Formel $C^{92}H^{58}N^{2}O^{14}$. Leube bestätigt die Untersuchungen Müller's und berechnete aus der HgCl- und $PtCl^{2}$-Verbindung die Formel $C^{46}H^{29}NO^{7}$.

Unter diesen Verhältnissen schien mir eine neue Untersuchung des Gegenstandes eine dankbare Arbeit zu sein, und theile ich nachstehend das Resultat derselben mit.

Für die Darstellung des Corydalins habe ich die trockenen Rad. aristoloch. cavae (Stammpflanze : Bulbocapn. cav. Bernh.) des Handels zwei verschiedenen Behandlungsweisen unterworfen. Der folgenden Methode gebe ich den Vorzug, da sie mit geringeren Kosten dasselbe Resultat erreichen läfst, wie die zweite Behandlungsweise.

Die zerkleinerten Wurzeln werden mit etwa der sechsfachen Menge Wasser von 50°, welches mit Schwefelsäure schwach angesäuert war, einige Stunden unter öfterem Umrühren ausgezogen, die Flüssigkeit abgegossen und abgeprefst und die rückständigen Wurzeln noch zweimal in derselben Weise behandelt. Man vermeide möglichst eine höhere Temperatur, da die Wurzel sehr reich an Stärkemehl ist und dann eine so schleimige Flüssigkeit erhalten wird, dafs die Niederschläge sich nicht mit Leichtigkeit absetzen. Die durch Absetzenlassen geklärten dunkelgrünen Auszüge werden mit Bleiessig, so lange ein Niederschlag entsteht, versetzt, vom Bleiniederschlage getrennt und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure vom überschüssigen Blei befreit. Man erhält so eine hellgrüne, stark saure Flüssigkeit. Diese wird

mit einer Lösung von metawolframsaurem Natron, welches schon von Scheibler in seiner interessanten Arbeit*) über die wolframsauren Salze zur Fällung der Alkaloïde empfohlen wird, versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Später habe ich, da die Darstellung des reinen metawolframsauren Natrons aus dem rohen Salze mit einigem Verlust verbunden ist, mit gleichem Erfolge phosphorwolframsaures Natron angewandt, welches durch Zusatz von so viel phosphorsaurem Natron zu der Lösung des rohen metawolframsauren Salzes erhalten wird, dafs durch Säuren keine Trübung mehr entsteht. Immer aber ist zu beachten, dafs die Flüssigkeit stark sauer bleibt, da nur aus einer solchen diese Art der Fällung einen Vorzug vor anderen Fällungsmethoden zu bieten scheint. Bei starkem Umrühren thut sich der entstehende gelbweifse Niederschlag zu Flocken zusammen, setzt sich sehr leicht ab und kann mit Leichtigkeit durch Abgiefsen von dem gröfsten Theil der Flüssigkeit getrennt werden. Der gesammelte Niederschlag wird einige Male nachgewaschen, dann abgeprefst und mit angeschlämmter Kreide zersetzt. Die Zersetzung geht erst vollständig in der Wärme vor sich. Man bringt die breiige Masse auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht dann wiederholt mit Alkohol aus, so lange durch Gallustinctur noch eine erhebliche Trübung im Auszuge wahrnehmbar ist. Werden diese Auszüge im Wasserbade so weit abdestillirt, dafs der Rückstand eine dickflüssige Beschaffenheit hat, und überläfst man diesen 24 Stunden lang der Ruhe, so ist daraus schon der gröfsere Theil des Alkaloïds in sternförmig gruppirten prismatischen Krystallen ausgeschieden. Man trennt dieselben von der Lauge und reinigt sie in der weiter unten angegebenen Weise, während man aus der Mutterlauge durch weiteres Abdestilliren des Alkohols

---

*) Journal f. pract. Chem. LXXX, 211.

neue Krystallisationen zu erhalten sucht. Schliefslich wird aber dieselbe so harzreich, dafs selbst bei Tage langem Stehen keine Krystalle mehr erhalten werden. Man verdampft dann zur Trockne, nimmt mit essigsäurehaltigem Wasser auf, fällt mit Bleiessig, befreit das Filtrat durch HS vom überschüssigen Blei und fällt mit Soda aus. Der ausgewaschene geprefste und getrocknete Niederschlag liefert in Alkohol gelöst nochmals Krystalle.

Ehe ich die weitere Reinigung der rohen Krystalle bespreche, gebe ich die zweite Methode zur Darstellung des Corydalins an, welche sich von der ersteren nur in der Behandlungsweise der Wurzeln unterscheidet. Die zerkleinerten Wurzeln werden danach durch wiederholtes mehrstündiges Ausziehen mit siedendem Alkohol erschöpft, der Alkohol abdestillirt, die rückständige Masse mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der dunkelgrüne Auszug mit Bleiessig gereinigt, vom überschüssigen Blei durch Schwefelsäure befreit und nun in angegebener Weise mit metawolframsaurem oder phosphorwolframsaurem Natron gefällt. Ein Versuch, zur Fällung der wässerigen essigsauren Lösung des Alkaloïds nach dem Reinigen mit Bleiessig das metawolframsaure Natron durch Soda zu ersetzen, lieferte einen weit weniger reinen Niederschlag, dessen Lösung in Alkohol sehr bald die Krystallisationsfähigkeit verlor.

Besondere Schwierigkeiten bereitete mir jetzt die weitere Reinigung der Krystalle, da die gelbliche Farbe derselben sich weder durch wiederholtes Umkrystallisiren, noch durch Behandlung mit frisch geglühter Thierkohle entfernen liefs; eben so wenig war ein Auflösen der Krystalle in säurehaltigem Wasser und Schütteln der Salzlösung mit Aether, Benzin, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, oder aber Behandeln derselben mit Schwefelblei oder Schwefelkupfer von ersichtlichem Vortheil. Um diese Zeit kam mir die Müller'sche

Arbeit über das Corydalin zu Händen, und indem ich die von Müller angegebene Behandlungsweise mit Schwefelkohlenstoff und salzsäurehaltigem Wasser (siehe oben) auf meine immer noch gelb gefärbten Krystalle anwandte, wurde ich zu überraschenden Resultaten geführt. Ich fällte nämlich die essigsaure Lösung der Krystalle mit Soda, löste den gut gewaschenen und getrockneten Niederschlag in Schwefelkohlenstoff, wobei viel extractartige Masse zurückblieb, und schüttelte nun die filtrirte Lösung mit wenig salzsäurehaltendem Wasser. Fast unter den Händen gestand mir die ganze wässerige Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, und nach mehrstündigem Stehen konnte ich die oben aufschwimmenden Krystalle vom Schwefelkohlenstoff durch Abgiefsen befreien. Aus der Lösung derselben krystallisirte beim Erkalten das salzsaure Salz in schönen seideglänzenden langen Nadeln, wie Caffeïn aussehend, heraus, während eine gelblich gefärbte Lauge zurückblieb. Beim Abdampfen färbte sich dieselbe dunkler bis braun, und ein stark gefärbtes Salz schied sich langsam neben Schwefelsäure aus; indefs wurde dasselbe durch Umkrystallisiren mit Leichtigkeit gereinigt.

Durch diesen Erfolg liefs ich mich verleiten, eine neue Portion Wurzeln in der angegebenen Weise mit säurehaltigem Wasser auszuziehen, mit metawolframsaurem Natron zu fällen, im alkoholischen Auszuge des mit Kreide zerlegten Niederschlags nach dem Abdestilliren des Alkohols mit essigsäurehaltigem Wasser aufzunehmen, um dann mit Soda zu fällen und den Niederschlag mit schwefelkohlenstoff- und salzsäurehaltigem Wasser zu behandeln. Hier zeigten sich indessen selbst bei tagelangem Stehen neben Schwefelsäure keine Krystalle; es war eine grasgrüne, an den Fingern sogar klebende Flüssigkeit erhalten, und wiederholtes Fällen mit Soda, Auflösen in Schwefelkohlenstoff u. s. w. gab kein günstigeres Resultat, höchstens wurde statt einer grünen

allmälig eine gelbe, immer aber noch klebrige Flüssigkeit erhalten. Schliefslich zeigte sich dann noch, dafs der gröfsere Theil des Corydalins bei dem wiederholten Lösen in Schwefelkohlenstoff in diesem zurückgeblieben und durch die verdünnte Salzsäure im Wesentlichen nur harzartige Masse ausgezogen war.

So versuchte ich denn jetzt wieder in der alten Weise, durch Umkrystallisiren, die rohen Krystalle zu reinigen, wandte aber einen Alkohol an, dem etwas Aether zugesetzt war. Indem ich die jedesmal erhaltenen Krystalle durch Abwaschen mit Aether-Alkohol und Pressen zwischen Fliefspapier von der anhängenden Mutterlauge befreite und wiederholt in Aether-Alkohol löste, erhielt ich sehr bald blendend weifse kurze prismatische Krystalle.

Die Schwierigkeit, das Corydalin rein zu erhalten, ist durch ein dasselbe begleitende Harz bedingt, und wird dieses am Leichtesten durch Behandeln der Krystalle in der zuletzt angegebenen Weise entfernt.

Die äufseren Eigenschaften des so erhaltenen reinen Corydalins sind abhängig von den Umständen, unter welchen die Krystallisation stattfand; während es aus concentrirten Lösungen in kurzen prismatischen Krystallen erhalten wird, schiefst es aus verdünnten Lösungen in feinen Nadeln an. Es löst sich aufser in Alkohol in Aether, Chloroform, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Terpentinöl; wird das Corydalin aus seinen Salzlösungen durch Ammoniak gefällt und die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so geht das Alkaloïd in diesen über, und zwar scheint hier der Aether weit mehr zu lösen, als von dem krystallisirten. Während das reine Corydalin in Alkohol ziemlich schwierig löslich ist, löst sich mit Harz verunreinigtes sehr leicht darin; eine solche Lösung färbt sich beim Erwärmen gelb, während reine Corydalinlösung unverändert farblos bleibt. Eben so

ist die Gegenwart des Harzes von bedeutendem Einflufs auf die Löslichkeit der Salze und ihr Verhalten beim Erwärmen. Das Corydalin löst sich nicht in Wasser, schmilzt auch nicht unter siedendem Wasser zusammen. Die Lösung in Alkohol reagirt stark alkalisch; Wasser fällt aus derselben das reine Corydalin in feinen mikroscopischen Nadeln, während unreine harzhaltige Lösungen nur einen amorphen Niederschlag geben. Das Corydalin schmilzt bei 130° ohne an Gewicht zu verlieren, färbt sich aber, anhaltend einer Temperatur von 110 bis 120° ausgesetzt, schon gelblich. Das geschmolzene Alkaloïd zeigt eine schön braunrothe Farbe und stellt eine harzartig amorphe Masse dar, welche indefs bei längerem Stehen durch und durch krystallinisch wird. Bei 180° beginnt die Zersetzung unter Entwickelung empyreumatischer Dämpfe und es hinterbleibt eine braunrothe lockere kohlige Masse. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt das Corydalin schnell zu einem braunrothen Liquidum zusammen und verbrennt rasch und vollständig mit leuchtender Flamme.

Das Corydalin für sich ist fast geschmacklos; in Alkohol oder Säuren gelöst schmeckt es bitter. Aus seiner Lösung in Alkohol wird es durch Gerbsäure flockig gefällt. Aus den Lösungen seiner Salze wird das Corydalin durch ätzende und kohlensaure Alkalien gefällt; in überschüssigem Aetznatron ist der Niederschlag wieder löslich.

Schwefelcyankalium erzeugt in demselben einen weifsen krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Quecksilberchlorid wird durch Corydalinsalzlösungen weifs gefällt, der Niederschlag ist in viel Wasser löslich.

Jodkalium erzeugt einen weifsen, in viel Wasser löslichen Niederschlag.

Eine Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium fällt die Salzlösungen schwach gelblich-weifs, unlöslich in Wasser.

Wässerige Jodlösung bringt darin einen dicken braunen Niederschlag hervor.

Pikrinsaures Natron — gelb krystallinisch, löslich in viel Wasser.

Chromsaures Kali fällt gelb, löslich in viel Wasser.

Metawolframsaures Natron — weifs flockig, unlöslich in Wasser.

Goldchlorid und Platinchlorid erzeugen gelb gefärbte krystallinische Niederschläge. Der Niederschlag durch Platinchlorid ist in vielem Wasser löslich, bei längerem Stehen scheidet sich das Doppelsalz aber wieder krystallinisch ab.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Corydalin farblos; durch Oxydationsmittel, wie saures chromsaures Kali, wird die Lösung gelb gefärbt.

Concentrirte Salpetersäure löst das Corydalin mit goldgelber Farbe, unter Zurücklassen einer braunrothen, harzartig zusammenballenden Masse.

Wie schon bemerkt wird das reine Corydalin in weit kleineren Krystallen erhalten, als das durch Harz gelb gefärbte, und war es mir daher nicht möglich, Krystalle zu erzielen, welche zur Messung der Winkel geeignet waren.

Das Corydalin ist wasserfrei; es verliert weder bei tagelangem Stehen neben Schwefelsäure, noch beim Erhitzen auf 130°, seinen Schmelzpunkt, an Gewicht.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd im Luftstrom und nachheriges Ueberleiten von Sauerstoffgas ausgeführt; zur Absorption der CO^2 dienten die Mulder'schen Natronkalkröhren.

I. 0,248 Grm. Corydalin lieferten 0,141 H^2O und 0,6255 CO^2.

II. 0,2525 Grm. Corydalin lieferten 0,1365 H^2O und 0,6365 CO^2.

Der Stickstoff wurde nach der Methode von Varrentrapp und Will mittelst Natronkalk als NH^3 entwickelt, dieses in verdünntem HCl aufgefangen und nach Entfernung

der überschüssigen Salzsäure das gebundene Chlor mittelst titrirter Silbernitratlösung gemessen.

III. 0,2535 Grm. Corydalin enthalten eine 0,0285 Chlor äquivalente Menge, also 0,01124 N.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C^{18}H^{19}NO^{4}$:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
18 At. C	216	69,00	68,79	68,74	—
19 At. H	19	6,07	6,31	6,00	—
1 At. N	14	4,47	—	—	4,43
4 At. O	64	20,46	—	—	—
	313	100,00.			

Die von mir dargestellten Verbindungen des Corydalins entsprechen denn auch in jeder Weise der obigen Formel; ich gebe zunächst die Beschreibung der für den theoretischen Werth derselben wichtigsten Verbindung, der Jodäthylverbindung des Corydalins.

Aethyl-Corydalinjodür, $C^{18}H^{19}(C^{2}H^{5})NO^{4}$, J. — Das Corydalin löst sich mit Leichtigkeit in Jodäthyl auf und schon nach mehrstündigem Stehen erscheinen gelbgefärbte prismatische Krystalle der Verbindung an den Wandungen des Gefäfses. Durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr bei 100° wird eine goldgelbe Lösung erhalten, aus welcher sich beim Erkalten eine Menge der eben erwähnten Krystalle ausscheiden. Nach Entfernung des überschüssigen Jodäthyls wurden die erhaltenen Krystalle gesammelt und zwischen Fliefspapier getrocknet. Die lufttrockenen röthlichgelben Krystalle sind wasserfrei, sie verlieren selbst beim Erhitzen auf 180° nicht an Gewicht; zwischen 180 und 200° beginnt die Verkohlung, ohne dafs das Salz vorher zum Schmelzen kommt. Es löst sich schwierig in Wasser, leichter in Alkohol zu goldgelben Flüssigkeiten; es kann aus der wässerigen sowohl wie aus der alkoholischen Lösung unver-

ändert umkrystallisirt werden. Aus der wässerigen Lösung wird die Verbindung durch Aetznatron wieder gefällt. Die Analyse führte zu folgendem Resultate :

I. 0,244 Grm. Aethyl-Corydalinjodür liefern 0,1205 H^2O und 0,458 CO^2.

II. 0,206 Grm. Aethyl-Corydalinjodür liefern 0,102 AgJ, entsprechend 0,0558 Grm. J.

Hieraus ergiebt sich die obige Formel $C^{18}H^{19}(C^2H^5)NO^4, J$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
20 At. C	240	51,16	51,18	—
24 At. H	24	5,11	5,53	—
1 At. N	14	2,98	—	—
4 At. O	64	13,64	—	—
7 At. J	127,1	27,09	—	27,08
	469,1	99,98.		

Durch frisch gefälltes Silberoxyd wird die Jodäthylverbindung zerlegt, langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen, und das freie, stark alkalisch reagirende Aethyl-Corydalin $C^{18}H^{19}(C^2H^5)NO^4$ geht in wässerige Lösung. Leider habe ich diese Verbindung nicht in völlig trockenem und reinem Zustande unter Händen gehabt, so dafs ich mich einer Beschreibung derselben enthalten mufs. Mit Jodäthyl erwärmt verwandelt sie sich wieder in Aethyl-Corydalinjodür. Das Aethyl-Corydalin vermag danach nicht mehr Aethyl aufzunehmen, und es ergiebt sich somit aus der Analyse dieser Verbindung, dafs das Corydalin eine tertiäre Aminbase ist.

Aethyl-Corydalin-Platinchlorid, $C^{18}H^{19}(C^2H^5)NO^4Cl, PtCl^2$. — Die Jodäthylverbindung wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd zerlegt, das Aethyl-Corydalin an HCl gebunden und die Lösung des salzsauren Salzes mit $PtCl^2$ gefällt.

Das Doppelsalz scheidet sich als schmutzig-gelber Niederschlag aus, an welchem nichts krystallinisches zu er-

kennen ist. Es stand mir von demselben nur so viel zu Gebote, die Platinbestimmung ausführen zu können.

0,158 Grm. Doppelsalz lieferten 0,030 Pt.

In 100 sind enthalten :

berechnet	gefunden
18,04 Platin	18,98,

wodurch die oben gegebene Formel wohl bestätigt wird.

Das Corydalin löst sich leicht in erwärmten verdünnten Säuren; viele der Salze sind leicht krystallisirbar.

Mit HCl bildet das Corydalin zwei nach der Darstellungsweise verschiedene Salze : das eine davon enthält Krystallwasser, das andere ist wasserfrei.

Das wasserhaltige Salz wird erhalten, wenn man das Corydalin in Schwefelkohlenstoff löst und die Lösung mit salzsaurem Wasser schüttelt, ganz wie es bei der Darstellung des Corydalins bereits beschrieben wurde. Es krystallisirt aus seinen Lösungen in schönen blendend weifsen, büschelförmig gruppirten Nadeln, und verliert schon bei zweitägigem Stehen neben Schwefelsäure sein gesammtes Krystallwasser. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

0,141 Grm. lufttrockenes Salz verlieren neben Schwefelsäure 0,029 H^2O.

0,141 Grm. lufttrockenes Salz geben 0,0459 AgCl, entsprechend 0,0117 Grm. HCl.

0,150 Grm. lufttrockenes Salz geben 0,106 Corydalin (durch NH^3 gefällt und bei 80° getrocknet).

Hieraus berechnet sich die Formel $C^{18}H^{19}NO^4$, HCl + 5 H^2O.

	berechnet		gefunden
1 At. Corydalin	313,0	71,21	70,66
1 At. HCl	36,5	8,28	8,23
5 At. H^2O	90,0	20,48	20,63
	439,5	99,97	99,52.

Dieses Salz löst sich mit Leichtigkeit in kaltem, mehr noch in warmem Wasser, und krystallisirt aus seiner heifs gesättigten Lösung beim Erkalten wieder in derselben Form heraus.

Das wasserfreie salzsaure Salz wird erhalten, wenn man das Corydalin in erwärmtem verdünntem HCl löst und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Es bildet kleine blendend weifse Nadeln, löst sich weit schwieriger in kaltem und warmem Wasser, als das vorige; die Lösung des Salzes reagirt neutral; auch in Alkohol ist es löslich.

0,148 Grm. Salz gaben 0,0605 AgCl, entsprechend 0,0154 HCl.

0,163 Grm. Salz gaben 0,145 Corydalin.

Hieraus berechnet sich die Formel : $C^{18}H^{19}NO^{4}$, HCl :

	berechnet		gefunden
1 At. Corydalin	313	89,53	89,00
1 At. HCl	36,5	10,47	10,40
	349,5	100,00	99,40.

Das salzsaure Corydalin nimmt, anhaltend einer Temperatur von 110° ausgesetzt, eine schwach gelbliche Farbe an; die Färbung wird dunkler mit steigender Temperatur, doch findet bei 130° noch kein Gewichtsverlust statt; bei 140° beginnt die Verkohlung.

Das saure schwefelsaure Corydalin, $C^{18}H^{19}NO^{4}, H^{2}SO^{4}$, wird erhalten, wenn man das Corydalin mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung versetzt und die Lösung durch Abdampfen zur Krystallisation bringt. Es bildet feine, blendend weifse nadelförmige Prismen und löst sich träge in kaltem und warmem Wasser; auch in Alkohol ist es wenig löslich. Die Lösungen reagiren sauer.

0,200 Grm. Salz gaben 0,110 $BaSO^{4}$, entsprechend 46,27 Milligrm. $H^{2}SO^{4}$.

0,200 Grm. Salz gaben 0,152 Corydalin.

Die Formel $C^{18}H^{19}NO^{4}, H^{2}SO^{4}$ verlangt :

	berechnet		gefunden
1 At. Corydalin	313	76,15	76,00
1 At. $H^2S\Theta^4$	98	23,85	23,23
	411	100,00	99,23.

Bei 110° färbt sich das Salz gelb, die Färbung nimmt mit steigender Temperatur zu und bei 180° schmilzt das Salz zu einer schönen saffrangelben harzartigen Masse unter Entwickelung empyreumatischer Dämpfe zusammen.

Chlorplatinsalzsaures Corydalin, $C^{18}H^{19}N\Theta^4$, HCl, $PtCl^2$, entsteht als ein gelber mikroscopisch-krystallinischer Niederschlag beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem Corydalin und $PtCl^2$. Das Doppelsalz hat um so mehr ein krystallinisches Aeufsere, als es aus verdünnten Lösungen allmälig sich bilden konnte. In vielem Wasser ist es löslich. Beim Erhitzen auf 110° nimmt es eine dunklere Farbe an, bei 140° beginnt die Zersetzung.

0,306 Grm. Doppelsalz gaben 0,108 $H^2\Theta$ und 0,465 $C\Theta^2$.

0,065 Grm. Doppelsalz gaben 0,031 Platin.

Hieraus ergiebt sich die obige Formel :

	berechnet		gefunden
18 At. C	216	41,60	41,44
20 At. H	20	3,85	3,92
1 At. N	14	2,69	—
4 At. Θ	64	12,32	—
1 At. Pt	98,7	19,01	18,78
3 At. Cl	106,5	20,51	—
	519,2	99,98.	

Mit Essigsäure und Oxalsäure bildet das Corydalin ebenfalls gut krystallisirende Salze; sie werden durch Lösen des Corydalins in der betreffenden Säure und Verdampfen zur Krystallisation erhalten. Das essigsaure Salz bildet feine nadelförmige Krystalle, das oxalsaure Salz kurze dicke Prismen.

Indem ich hiermit den Bericht über meine Untersuchungen, welche ich im Laboratorium des Herrn Prof. Boedeker ausgeführt habe, abschliefse, erlaube ich mir noch, demselben, meinem hochverehrten Lehrer, für die mir in jeder Weise geleistete freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, September 1865.

Ueber Kreatinin und Kreatin;

von *C. Neubauer.*

III.

In meiner Arbeit „Ueber quantitative Kreatinbestimmungen im Muskelfleisch" *) habe ich gezeigt, dafs das Kreatin durch längeres Erhitzen seiner concentrirten wässerigen Lösung auf 100° fast vollständig in Kreatinin übergeht; später habe ich gefunden, dafs schon beim Eindampfen einer verdünnten Lösung von reinem Kreatin dieser Uebergang theilweise erfolgt. — 0,2 Grm. chemisch reines Kreatin wurden in 600 CC. Wasser gelöst und diese Lösung langsam auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation verdunstet. Die von dem auskrystallisirten Kreatin getrennte Mutterlauge wurde zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen. Die weingeistige Lösung lieferte schliefslich eine Krystallisation von Kreatinin, aus dessen wässeriger Lösung neutrale Chlorzinklösung sofort die bekannte Doppel-

*) Zeitschrift für analyt. Chemie II, 22.

verbindung von Kreatininchlorzink fällte. Dieser höchst merkwürdige Uebergang von Kreatin in Keatinin durch längeres Erhitzen seiner wässerigen Lösung, sowie die von Liebig beobachteten Thatsachen, der Uebergang von Kreatinin in Kreatin nach längerem Stehen einer mit Kalkmilch versetzten Lösung von schwefelsaurem Kreatinin, und die Spaltung des Kreatins in Harnstoff und Sarkosin durch Kochen mit Barytwasser, veranlafste mich, das bis dahin unbekannte Verhalten des Kreatinins beim Erhitzen mit Barythydrat einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

1) *Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatinin.* — Zu diesem Zwecke wurde reines Kreatinin mit der anderthalbfachen Menge reinen Aetzbaryts und einer zur Lösung in der Hitze genügenden Wassermenge in ein Rohr eingeschmolzen und dieses 12 bis 18 Stunden im Wasserbade auf 100° C. erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich ziemlich viel kohlensaurer Baryt ausgeschieden und beim Oeffnen roch der Inhalt des Rohrs stark nach Ammoniak. Nachdem der kohlensaure Baryt abfiltrirt und ausgewaschen war, wurde das Filtrat zur Verjagung des Ammons eine Zeit lang im Wasserbade erhitzt und darauf der gelöste Baryt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure gefällt. Das sauer reagirende Filtrat wurde im Wasserbade ziemlich weit concentrirt, darauf noch mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und nun, als sich unter dem Mikroscop Krystallbildung zeigte, über Schwefelsäure gestellt. Es schossen eine ziemliche Menge glasheller, zum Theil wohl ausgebildeter Krystalle an, die von der Mutterlauge getrennt wurden. Letztere lieferte nach weiterem Verdunsten eine zweite Krystallisation; schliefslich aber blieb ein syrupdicker Rückstand, der selbst unter der Luftpumpe nicht zum Krystallisiren zu bringen war, sondern zu einer zähen amorphen Masse eintrocknete. Die von mehreren Darstellungen erhaltenen Kry-

stalle wurden zweimal aus Wasser umkrystallisirt und zeigten nun folgende Reactionen. In Wasser und Weingeist sind die Krystalle leicht löslich; die weingeistige Lösung wird auf Zusatz von Aether nicht gefällt. Die concentrirte wässerige Lösung reagirt schwach sauer; Chlorbaryum, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, so wie Chlorcalcium bewirkten in der wässerigen Lösung weder direct noch nach Zusatz von Ammon irgend eine Fällung; eben so indifferent verhielt sich eine neutrale Lösung von Chlorzink sowohl für sich, als auch auf nachherigen Zusatz von essigsaurem Natron. Beim Erhitzen auf dem Platinblech trat zuerst Schmelzung ein und darauf verflüchtigte sich die Substanz vollständig. Beim Erhitzen in einem Glasröhrchen sublimirte der zuerst geschmolzene Körper vollständig in öligen Tropfen, die jedoch beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrten. Wurde aber die Sublimation mit grofser Vorsicht, bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen, so sublimirte der Körper in glänzenden Krystallflittern. — Der Schmelzpunkt wurde bei 145° C. gefunden. Mit Baryt gab der Körper keine Verbindung, wohl aber löste die erwärmte, ziemlich concentrirte wässerige Lösung nennenswerthe Mengen von frisch gefälltem Silberoxyd und auch Quecksilberoxyd auf. Diese Lösungen reagiren alkalisch. Die schwerlösliche Silberverbindung krystallisirt leicht in glänzenden Krystalldrusen; die sehr leichtlösliche Quecksilberverbindung bleibt nach dem Verdunsten in kleinen warzigen Krystalldrusen zurück.

Die wässerige Lösung der ursprünglichen Substanz lieferte nach dem Verdunsten mit Salzsäure einen chlorfreien Rückstand, aus dessen wässeriger Lösung der Körper unverändert wieder herauskrystallisirte.

Zur Verbrennung wurden die zerriebenen Krystalle im Wasserbade getrocknet, nachdem ich mich durch directe

Versuche überzeugt hatte, dafs dieselben kein Krystallwasser enthalten. Die Verbrennung wurde mit vorgelegtem reinem metallischem Kupfer, theils mit Kupferoxyd, theils mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

I. 0,2291 Grm. Substanz gaben 0,3481 Grm. Kohlensäure und 0,1064 Grm. Wasser.

II. 0,1737 Grm. ergaben 0,2665 Grm. Kohlensäure und 0,0882 Grm. Wasser.

III. 0,2428 Grm. lieferten beim Verbrennen mit Natronkalk eine Menge Ammoniak, wodurch 4,25 CC. Normalsalzsäure gesättigt wurden.

IV. 0,2123 Grm. ergaben 0,3215 Grm. Kohlensäure und 0,1014 Grm. Wasser.

V. 0,2159 Grm. ergaben 0,105 Grm. Wasser. Die Kohlenstoffbestimmung verunglückte.

Aus diesen Analysen leitet sich die Formel $C_8H_6N_2O_4$ ab :

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.
C_8	48	42,1	41,5	41,9	—	41,8	—
H_6	6	5,3	5,2	5,3	—	5,3	5,4
N_2	28	24,6	—	—	24,6	—	—
O_4	32	28,0	—	—	—	—	—
	114	100,0.					

Die Beziehung dieses Körpers zum Kreatinin ergiebt sich demnach einfach nach folgender Gleichung :

$$C_8H_7N_3O_2 + H_2O_2 = C_8H_6N_2O_4 + NH_3.$$

Diese aus dem Kreatinin durch Einwirkung von Aetzbaryt entstehende Verbindung ist homolog mit dem Hydantoïn (Glycolylharnstoff), welches Baeyer durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Allantoïn *) und auf Alloxansäure **), sowie durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharnstoff ***) darstellte, und dessen Aethylderivat

*) Diese Annalen CXVII, 178.

**) Daselbst CXIX, 126.

***) Daselbst CXXX, 158.

Heintz beim Erhitzen von Aethylglycocoll mit Harnstoff erhielt *). Ich bezeichne den Körper daher als *Methylhydantoïn* :

Hydantoïn	$C_6H_4N_2O_4$
Methylhydantoïn	$C_8H_6N_2O_4$
Aethylhydantoïn	$C_{10}H_8N_2O_4$.

Typisch wären diese Formeln zu schreiben :

Glycolylharnstoff	$N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right.$	Hydantoïn (Baeyer)
Methylglycolylharnstoff	$N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_2O_2\\C_2H_3,\ H\end{matrix}\right.$	Methylhydantoïn (Neubauer)
Aethylglycolylharnstoff	$N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_2O_2\\C_4H_5,\ H\end{matrix}\right.$	Aethylhydantoïn (Heintz).

Es ist hiernach wohl wahrscheinlich, dafs das von Strecker durch Einwirkung von Cyanamid auf Glycocoll u. s. w. erhaltene homologe Glied des Kreatinins, das Glycocyamidin, beim Behandeln mit Barythydrat das Hydantoïn selbst geben wird :

$$\underset{\text{(Glycocyamidin)}}{C_6H_5N_3O_2} + H_2O_2 = \underset{\text{(Hydantoïn)}}{C_6H_4N_2O_4} + NH_3$$

Heintz erhielt ferner sein Aethylhydantoïn durch Erhitzen von Aethylglycocoll mit Harnstoff auf 120 bis 125° C., während ihm bei der gleichen Behandlung von Glycocoll mit Harnstoff nicht das Hydantoïn, sondern die Hydantoïnsäure resultirte. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dafs durch Erhitzen von Sarkosin (Methylglycocoll) mit Harnstoff das von mir gefundene Methylhydantoïn entsteht, namentlich da, wie ich weiter unten zeigen werde, bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatin neben Sarkosin und Harnstoff eine nennenswerthe Menge von Methylhydantoïn gebildet wird :

---

*) Diese Annalen CXXXIII, 65.

$$C_8H_9NO_4 + C_2H_4N_2O_2 = C_{10}H_8N_2O_4 + NH_3 + H_2O_2$$
(Aethylglycocoll) (Harnstoff) (Aethylhydantoïn)

$$C_6H_7NO_4 + C_2H_4N_2O_2 = C_8H_6N_2O_4 + NH_3 + H_2O_2$$
(Sarkosin) (Harnstoff) (Methylhydantoïn).

Ich werde beide Versuche ausführen, sobald ich im Besitze gröfserer Mengen von Glycocyamidin und Sarkosin bin.

Methylhydantoïnsilber. — Eine mäfsig concentrirte erhitzte Lösung von Methylhydantoïn löst erhebliche Mengen von frisch gefälltem Silberoxyd auf und nimmt dadurch eine alkalische Reaction an. Filtrirt man noch heifs von dem in mäfsigem Ueberschufs zugesetzten Silberoxyd ab und läfst im Dunklen erkalten, so liefert die klare und farblose Lösung, sobald man die richtige Concentration getroffen hat, eine massenhafte Krystallisation der gewünschten Verbindung. Das Methylhydantoïnsilber krystallisirt in dünnen lanzettlichen Blättern, die sich zu schönen Drusen und Sternen zusammenlegen. Beim Trocknen über Schwefelsäure bleiben die Krystalle im Dunklen farblos und zeigen schönen Glanz; bei 100° C. tritt nach und nach Braunfärbung ein, ohne dafs sich der Glanz verliert. — Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100° getrocknet und im Porcellantiegel verbrannt.

I. 0,1316 Grm. Substanz lieferten 0,0644 Grm. Silber.

II. 0,1343 Grm. lieferten 0,0657 Grm. Silber.

III. 0,1212 Grm. von einer anderen Darstellung lieferten 0,0591 Grm. Silber.

Hieraus folgt die Formel $C_8H_5AgN_2O_4$:

	berechnet		I.	II.	III.
C_8	48				
H_5	5	51,13	51,06	51,08	51,24
N_2	28				
O_4	32				
Ag	108	48,87	48,94	48,92	48,76
	221	100,00.			

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Methylhydantoïnsilber läfst sich das Silber nicht durch Aethyl ersetzen. Als

Methylhydantoïnsilber mit einer äquivalenten Menge Jodäthyl und etwas absolutem Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen und dieses längere Zeit im Wasserbade erhitzt wurde, schied sich eine erhebliche Menge Jodsilber aus und das klare Filtrat lieferte nach dem Verdunsten durch Jod braun gefärbte Krystalle. Diese wurden in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt, wobei Jodsilber abgeschieden wurde, aber auch viel Silber in Lösung blieb. Aus dem Filtrat schied sich nach dem Verdunsten über Schwefelsäure reines Methylhydantoïnsilber in Krystallen aus.

0,4224 Grm. dieser Verbindung lieferten nach dem Verbrennen 0,2060 Grm. Silber, entsprechend 48,78 pC. Silber, während die Rechnung 48,87 pC. Silber verlangt.

Methylhydantoïnquecksilber. — Eine mäfsig concentrirte und erwärmte Lösung von Methylhydantoïn löst erhebliche Mengen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd auf. Die Lösung reagirt alkalisch und scheidet beim Eindampfen in der Wärme metallisches Quecksilber aus. Nach dem Verdunsten über Schwefelsäure bleibt die Verbindung in kleinen mikroscopischen, zu Drusen und Warzen vereinigten Krystallen, die in Wasser ungemein leicht löslich sind, zurück.

2) *Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatin.* — Liebig erhielt bekanntlich bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatin neben Sarkosin auch Harnstoff, allein dieses sind nicht, wie Liebig selbst angiebt, die einzigen hierbei aus dem Kreatin entstehenden Producte. Liebig *) sagt : „Wenn man nämlich dem Alkohol, aus welchem das schwefelsaure Sarkosin krystallisirt ist, Wasser zusetzt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die neutrale Flüssigkeit bis zur schwachen Syrupconsistenz abdampft, so setzen sich daraus, lange vor dem Punkte, wo das Sarkosin krystallisiren

*) Diese Annalen LXII, 317.

würde, farblose lange Säulen oder Blätter ab, welche eine sehr schwach saure Reaction besitzen und die ich defshalb anfänglich für eine Säure hielt, allein sie schmelzen und verflüchtigen sich, ohne einen Rückstand von Baryt zu hinterlassen; sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und sind in etwa 30 Theilen Aether ebenfalls löslich; die wässerige Lösung bringt in Silbersalzen, Sublimat, essigsaurem Bleioxyd, in Kalk- und Barytsalzen keinen Niederschlag hervor; ich habe leider keine zu einer Analyse reichende Menge dieser Substanz erhalten, um entscheiden zu können, ob dieser Körper seiner Zusammensetzung nach dem Urethan entspricht, mit dem derselbe viele Aehnlichkeit besitzt." Diese von Liebig angegebenen Eigenschaften stimmen genau mit dem Verhalten des durch Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatinin entstehenden Methylhydantoïns überein, so dafs ich von vornherein von der Identität beider Körper überzeugt war.

Zur Darstellung dieser Substanz wurden 16 Grm. Kreatin in concentrirter wässeriger Lösung mit 160 Grm. Aetzbaryt so lange in einem Kolben gekocht, bis die zuerst sehr starke Ammoniakentwickelung fast ganz nachgelassen hatte. Aus dem heifsen, zuvor verdünnten Filtrat wurde darauf durch Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt, was jedoch vollständig nicht zu erreichen war, denn nach dem Abfiltriren des in der Kochhitze abgeschiedenen kohlensauren Baryts bewirkte Schwefelsäure in einer Probe des Filtrats noch eine deutliche, obgleich schwache Fällung von schwefelsaurem Baryt. Die Flüssigkeit wurde nun zunächst auf dem Wasserbade concentrirt, darauf die letzte Menge des Baryts vorsichtig mit Schwefelsäure ausgefällt und endlich das Filtrat bis zum Syrup verdunstet. Zur Abscheidung des Sarkosins wurde der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, wiederum bis zum Syrup

concentrirt und dieser mit absolutem Alkohol übergossen. Beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrte der syrupartige Rückstand zu einem weifsen Krystallbrei von schwefelsaurem Sarkosin, das auf einem Filter gesammelt, mit absolutem Alkohol gründlich ausgewaschen und schliefslich aus der zehnfachen Menge heifsen Alkohols umkrystallisirt wurde.

Die alkoholische, bei der Abscheidung und dem Auswaschen des schwefelsauren Sarkosins erhaltene Lösung wurde nach Zusatz von Wasser mit kohlensaurem Baryt versetzt und auf dem Wasserbade der Weingeist verjagt. Eine geringe Menge Baryt ging hierbei in Lösung. Nachdem das von den Barytsalzen abfiltrirte klare Filtrat darauf auf dem Wasserbade bis zur schwachen Syrupconsistenz concentrirt war, schieden sich beim ruhigen Stehen erhebliche Mengen farbloser, langer säulenförmiger Krystalle aus, die sich bei näherer Prüfung als frei von Baryt zeigten. Die Eigenschaften des hier erhaltenen Products stimmten genau mit den von Liebig angegebenen und den von mir beim Methylhydantoïn gefundenen überein, so dafs an der Identität beider nicht zu zweifeln war. Die Krystalle wurden von der barythaltigen Mutterlauge getrennt, letztere mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Schwefelsäure vom Baryt befreit und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt. Es schieden sich auch hier noch Krystalle aus, die in ihren Eigenschaften mit den zuerst erhaltenen übereinstimmten; zurück blieb schliefslich eine dicke, sauer reagirende Mutterlauge, wie dieselbe auch aus dem Kreatinin durch Einwirkung von Baryt erhalten wurde. Sämmtliche Krystalle wurden vereinigt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Zur Analyse wurde die Verbindung zuerst über Schwefelsäure, schliefslich im Wasserbade getrocknet und darauf mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt.

I. 0,2717 Grm. Substanz lieferten 0,4187 Grm. Kohlensäure und 0,1395 Grm. Wasser.

II. 0,2926 Grm. sättigten nach dem Verbrennen mit Natronkalk 5,15 CC. Normalsalzsäure.

Die Analyse führt zu der Formel $C_8H_6N_2O_4$:

	berechnet		I.	II.
C_8	48	42,1	42,0	—
H_6	6	5,3	5,7	—
N_2	28	24,6	—	24,7
O_4	32	28,0	—	—
	114	100,0.		

Zur Darstellung der Silberverbindung wurde eben so wie bei dem aus dem Kreatinin erhaltenen Methylhydantoïn verfahren und die schliefslich bei 100° C. getrocknete Verbindung analysirt.

0,1301 Grm. der fast weifsen, schön krystallisirten und stark glänzenden Verbindung lieferten 0,0634 Grm. Silber.

berechnet	gefunden
48,87 pC. Ag	48,74 pC. Ag.

Der hier bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatin neben dem Sarkosin auftretende Körper ist demnach mit dem aus dem Kreatinin auf gleiche Weise erhaltenen identisch, er ist Methylhydantoïn und nicht Methylparabansäure, wie Kekulé *) vermuthet, oder Urethan, wie Liebig **) glaubte. — Die Bildung aus dem Kreatin erklärt sich einfach nach folgender Gleichung :

$$C_8H_9N_3O_4 - NH_3 = C_8H_6N_2O_4.$$

Aus dem von Strecker dargestellten, dem Kreatin homologen Glycocyamin wird also durch Einwirkung von Aetzbaryt wohl wahrscheinlich das Hydantoïn und neben diesem Harnstoff und das dem Sarkosin homologe Glycocoll resultiren :

---

*) Dessen Lehrbuch der org. Chemie II, 89.

**) Diese Annalen LXII, 317.

$$\underset{\text{(Glycocyamin)}}{C_6H_7N_3O_4} - NH_3 = \underset{\text{(Hydantoïn)}}{C_6H_4N_2O_4}$$

$$\underset{\text{(Glycocyamin)}}{C_6H_7N_3O_4} + H_2O_2 = \underset{\text{(Glycocoll)}}{C_4H_5NO_4} + \underset{\text{(Harnstoff)}}{C_2H_4N_2O_2}.$$

Wie schon oben angegeben bildet sich neben dem Methylhydantoïn bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatinin eine syrupartige Säure, die schliefslich im Exsiccator oder unter der Luftpumpe zu einer dicken firnifsartigen Masse eintrocknete. Löst man diesen Rückstand in Wasser und sättigt mit Barythydrat, so entsteht das Barytsalz, welches ebenfalls nicht zum Krystallisiren zu bringen war, sondern wie die freie Säure unter dem Exsiccator eine firnifsartige Masse lieferte. Die freie Säure löst auch erhebliche Mengen von Zinkoxyd auf, allein auch dieses Salz konnte ich nicht krystallisirt enhalten. Ich habe diesen unerquicklichen Körper vor der Hand nicht weiter untersucht; möglich, dafs er Hydantoïnsäure oder ein homologes Glied derselben ist. Nach einigen, freilich nur im kleinen Mafsstabe angestellten Versuchen möchte ich glauben, dafs diese syrupartige Säure aus dem Methylhydantoïn durch weitere Einwirkung des Aetzbaryts entsteht.

Ueber einige Verbindungen des Kreatins mit Metallsalzen;

von *Demselben.*

Kreatin-Chlorcadmium. — Trägt man in eine concentrirte, säurefreie und auf etwa 50° C. erwärmte Lösung von Chlorcadmium so lange fein zerriebenes Kreatin, als letzteres noch gelöst wird, so krystallisirt, wenn man die Lösung

24 Stunden lang der Ruhe überläfst, meistens ein Theil des Kreatins unverändert wieder heraus. Man erkennt das unverbundene Kreatin leicht an der Krystallform und trennt es durch Filtration von der gesättigten Flüssigkeit. Stellt man letztere darauf zum Verdunsten über Schwefelsäure, so krystallisirt bald die gewünschte Verbindung von Kreatin-Chlorcadmium in schönen farblosen Krystallen, die bei langsamer Bildung oft eine bedeutende Gröfse erreichen. Hat man aber von vorne herein das richtige Verhältnifs zwischen Chlorcadmium und Kreatin getroffen, so scheidet sich die Verbindung sofort beim Erkalten der Lösung aus; meistens aber wird die erste Krystallisation aus reinem Kreatin bestehen oder solches enthalten, und erst nach weiterem Verdunsten krystallisirt dann das Kreatin-Chlorcadmium. — Die fein zerriebenen Krystalle wurden zwischen Papier geprefst und das lufttrockene Pulver der Analyse unterworfen.

0,4664 Grm. der Substanz wurden im Wasserbade bis zum constanten Gewicht getrocknet. Es ergab sich ein Gewichtsverlust von 0,0505 Grm., entsprechend 10,8 pC. Krystallwasser.

0,4608 Grm. wurden in Wasser gelöst und das Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt. Es resultirten 0,1912 Grm. CdS, entsprechend 32,3 pC. Cadmium.

0,7799 Grm. ergaben 0,6436 Grm. AgCl, entsprechend 20,4 pC. Chlor.

Diese Resultate führen zu der Formel :

$$C_8H_9N_3O_4 + 2\,CdCl + 4\,HO.$$

	berechnet		gefunden
$\overset{+}{Kr}$	131	37,43	—
2 Cd	112	32,00	32,3
2 Cl	71	20,28	20,4
4 HO	36	10,29	10,8
	350	100,00.	

Das Kreatin-Chlorcadmium krystallisirt in grofsen farblosen Krystallen, die an der Luft nicht verwittern; bei 100°

aber entweicht das Krystallwasser und die Krystalle zerfallen. In Wasser, namentlich in heifsem, löst sich die Verbindung leicht auf, allein sie wird dabei zersetzt. Macht man eine ziemlich concentrirte heifse wässerige Lösung, so krystallisirt beim Erkalten reines Kreatin heraus, während nach weiterem Verdunsten zuletzt das Chlorcadmium mit geringen Mengen von Kreatin-Chlorcadmium anschiefst.

Kreatin-Chlorzink. — In derselben Weise wie beim Kreatin-Chlorcadmium angegeben erhält man auch das Kreatin-Chlorzink. Trägt man in eine concentrirte, auf 50° C. erwärmte Lösung von neutralem Chlorzink gepulvertes Kreatin bis zur Sättigung ein, so wird beim Erkalten meistens etwas unverbundenes Kreatin herauskrystallisiren, während die Lösung über Schwefelsäure sehr bald die gewünschte Verbindung in kleinen Krystallen ansetzt. Es ist mir nicht gelungen, das Kreatin-Chlorzink in so grofsen Krystallen wie die Cadmiumverbindung zu erhalten. — Das Kreatin-Chlorzink ist wasserfrei. Die bei 100° C. getrocknete Verbindung gab bei der Analyse folgende Resultate :

0,5438 Grm. wurden in einer Platinschale gelöst und das Zink mit kohlensaurem Natron in der Siedehitze gefällt. Erhalten wurden 0,1114 Grm. ZnO, entsprechend 16,44 pC. Zink. — Das Filtrat von der Zinkbestimmung wurde mit Salpetersäure angesäuert und darauf mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es wurden 0,3957 Grm. Chlorsilber erhalten, entsprechend 17,98 pC. Chlor.

Diese Analyse führt zu der Formel $C_8H_9N_3O_4$, ZnCl.

Das Kreatin-Chlorzink ist mithin dem Kreatinin-Chlorzink entsprechend zusammengesetzt :

	berechnet		gefunden
$\overset{+}{\text{Kr}}$	131,0	65,83	—
Zn	32,5	16,34	16,44
Cl	35,5	17,83	17,98
	199,0	100,00.	

In Wasser, namentlich heifsem, löst sich die Verbindung mit Leichtigkeit auf; allein wie das Kreatin-Chlorcadmium, so erleidet auch die Zinkverbindung hierbei eine Zersetzung. Nach dem Erkalten krystallisirt reines Kreatin heraus, welches nach dem Abwaschen mit Weingeist absolut zinkfrei ist.

Aehnliche Verbindungen liefert das Kreatin mit Chlorkupfer und auch mit salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

Zweite Abhandlung.

Ueber die Umwandlung des Xylols in Toluylsäure und Terephtalsäure;

von *H. Yssel de Schepper* und *F. Beilstein*.

Hofmann hat bekanntlich beobachtet, dafs das *Toluol* beim Oxydiren mit Chromsäure in *Benzoësäure* übergeht. Dieselbe Säure entsteht, wie Fittig gefunden hat*), neben einer anderen, der *Oxytolsäure*, $C_7H_6O_3$, wenn man das Toluol der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure unterwirft. Das Auftreten der Oxytolsäure ist um so merkwürdiger, als wir jetzt nicht weniger als *vier* Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$ kennen. Es erschien uns daher interessant, das homologe *Xylol* einer gleichen Behandlung zu unterziehen. Schon früher hat der Eine von uns mitgetheilt**),

*) Diese Annalen CXX, 214.

**) Daselbst CXXXIII, 41.

dafs das Xylol beim Oxydiren mit Chromsäure in Terephtalsäure übergeht; es war nun zu untersuchen, wie es sich gegen verdünnte Salpetersäure verhielt. Der Versuch ergab ein anderes Resultat, als wir anfangs erwartet hatten, aber wie wir glauben, ein nicht unwichtigeres; denn der Zusammenhang der von uns beobachteten Erscheinungen erläutert in überraschend einfacher Weise das Verhalten der Kohlenwasserstoffe gegen Oxydationsmittel.

1. *Bildung der Toluylsäure aus Xylol.*

Erhitzt man in einem grofsen Kolben, der mit einem aufrecht stehenden Kühler verbunden ist, Xylol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Säure, 3 Vol. Wasser), so scheidet sich schon nach eintägigem Sieden beim Erkalten viel flockige Substanz ab. Nachdem die Einwirkung einige Tage lang unterhalten wurde, filtrirte man die feste Substanz ab und gewann aus dem Filtrat, durch Uebersättigen desselben mit Soda, starkes Eindampfen und Fällen mit Salzsäure noch mehr von der organischen Säure. Schon eine oberflächliche Beobachtung ergab, dafs man es hier mit einem Gemenge einer stickstofffreien und einer stickstoffhaltigen (Nitro-) Säure zu thun hatte. Um eine Trennung der beiden zu bewirken, wurde das rohe Säuregemenge mit viel Wasser der Destillation unterworfen. Gegen die Erwartung fand sich aber im Destillat noch viel von der Nitrosäure vor, denn die aus dem Destillat gewonnene Säure löste sich in Ammoniak mit *gelber* Farbe auf. Entweder hatte sich also die Nitrosäure ebenfalls mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, oder sie war nur durch das heftige Stofsen der siedenden Flüssigkeit mechanisch übergerissen worden. Wir unterwarfen daher zunächst unsern gesammten Vorrath an Säure der trockenen Destillation, wesentlich um einen hartnäckig anhängenden gelben Farbstoff zu zerstören, und verwandelten dann die Säure in

Barytsalz. Durch fractionirtes Krystallisiren der Barytsalze liefs sich zwar annähernd eine Trennung der beiden Säuren bewirken, die Operation war aber viel zu zeitraubend und trotzdem gelang es nicht, Säuren von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Es blieb uns schliefslich nichts übrig, als, um wenigstens *ein* Product rein zu erhalten, das andere zu zerstören, und dieses erreichten wir, indem wir die gemengten Säuren in concentrirtem Ammoniak lösten und die Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigten. Die Lösung wurde, zur Umwandlung aller Nitrosäure in Amidosäure, einige Zeit erhitzt, dann im Wasserbade das überschüssige Schwefelammonium verjagt und durch Salzsäure die stickstofffreie Säure gefällt. Alle ursprünglich vorhandene Nitrosäure war jetzt als salzsaure Amidosäure in Lösung, und wir brauchten nur die noch mit etwas Schwefel gemengte stickstofffreie Säure einige Mal aus Wasser umzukystallisiren oder zu sublimiren, um sie völlig rein für die Analyse zu erhalten. Die Analyse bewies, dafs wir *Toluylsäure*, $C_8H_8O_2$, unter Händen hatten, und wahrscheinlich wird die gleichzeitig gebildete Nitrosäure *Nitrotoluylsäure* gewesen sein; wir haben sie indessen einstweilen nicht weiter untersucht.

1) 0,4385 Grm. der bei 50° getrockneten Säure gaben 0,2467 H_2O und 1,1298 CO_2.

2) 0,3645 Grm. gaben 0,1978 H_2O und 0,9396 CO_2.

	Berechnet		Gefunden 1)	Gefunden 2)
C_8	96	70,6	70,2	70,3
H_8	8	5,9	6,2	6,0
O_2	32	23,5	—	—
	136	100,0.		

Die *reine* Toluylsäure läfst sich leicht in schönen Nadeln sublimiren. Sie schmilzt bei 176 bis 177°, ein Schmelzpunkt, der sehr bedeutend von den Angaben Noad's und Cannizzaro's abweicht. Nach Noad schmilzt sie „über 100°“

und nach Cannizzaro*) bei 77 bis 79°, fast 100° niedriger als wir es beobachteten. Der Grund dieser Differenzen ist sehr leicht einzusehen. Wie wir uns überzeugt haben, ist es ganz unmöglich, alle beigemengte Nitrosäure durch fractionirtes Krystallisiren der Barytsalze von der Toluylsäure zu trennen. Eine kleine Menge Nitrosäure hängt der Toluylsäure stets hartnäckig an und bewirkt dieselben Aenderungen in den physikalischen Eigenschaften, wie sie bei der unreinen *Benzoësäure* (sogenannten *Salylsäure*) nachgewiesen worden sind. Erst wenn in passender Weise die letzten Spuren der Beimengungen zerstört worden sind, erscheint die Toluylsäure in ihrer normalen Gestalt. Wir haben in der That nicht blofs den Schmelzpunkt von Cannizzaro beobachtet, sondern auch alle zwischenliegenden, bis 177°, je nach dem Grade der Reinheit der angewandten Toluylsäure. Dieser letztere Schmelzpunkt (176 bis 177°) ändert sich bei weiterer Reinigung nicht. Eine dreimalige Bestätigung desselben, an Präparaten von verschiedener Darstellung und Material, läfst uns daher, trotz der grofsen Abweichungen von den Angaben früherer Forscher, an der Richtigkeit unserer Beobachtung nicht mehr zweifeln.

Zur weiteren Charakterisirung der Toluylsäure haben wir einige ihrer Salze genauer untersucht.

Toluylsaures Kalium, $C_8H_7KO_2$, durch Neutralisiren der freien Säure mit Kalihydrat dargestellt, ist in Wasser aufserordentlich leicht löslich. Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung desselben mit einem Ueberschufs an absolutem Alkohol, so scheidet es sich beim Stehen in feinen Krystallen aus.

0,3214 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,1592 KSO_4.

*) Diese Annalen CXXIV, 253.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_7O_2$	135	77,5	—
K	39,2	22,5	22,3
	174,2	100,0.	

Toluylsaures Calcium, $2(C_8H_7O_2).Ca$ *) + $3H_2O$, krystallisirt in schönen, glänzenden, blendendweifsen Krystallnadeln, welche dem benzoësauren Calcium sehr ähnlich sehen.

0,6584 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren über Schwefelsäure 0,0466 H_2O und bei 140° noch 0,0522 H_2O und lieferten dann 0,0997 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_8H_7O_2)$	270	87,1	—
Ca	40	12,9	12,7
	310	100,0.	

	Berechnet		Gefunden
$2(C_8H_7O_2).Ca$	310	85,2	—
$3H_2O$	54	14,8	15,0
	364	100,0.	

Toluylsaures Magnesium, $2(C_8H_7O_2).Mg$, durch Neutralisiren der freien Säure mit Magnesia gewonnen. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

0,3485 Grm. bei 140° getrockneter Substanz gaben 0,1266 $2MgO, P_2O_5$.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_8H_7O_2)$	270	91,8	—
Mg	24	8,2	8,0
	294	100,0.	

Bleizucker erzeugt in der Lösung des toluylsauren Calciums einen Niederschlag. Bei einem Versuch, denselben durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zu reinigen, schien eine Zersetzung einzutreten. — Ebenso verhielt sich eine Lösung des totuylsauren *Zinks*.

*) Wir benutzen die s. g. „neueren Atomgewichte", d. h. Ca = 40, Mg = 24 (vgl. Kopp, diese Ann. Suppl. III, 3).

Bisher ist die Toluylsäure nur aus *Cymol* (Römisch-Kümmelöl) dargestellt worden. Das ganze Verfahren dabei ist aber äufserst mühsam und zeitraubend. Das Cymol mufs wochenlang mit der verdünnten Salpetersäure destillirt werden, und das Reinigen der rohen Säure, nach dem alten Verfahren, ist nicht minder umständlich und führt trotzdem nicht zum Ziele. Da das Xylol, im Verhältnifs zum Römisch-Kümmelöl, ein äufserst wohlfeiles Material ist, so waren wir um so mehr darauf bedacht, eine praktisch brauchbare Methode auszufinden, welche es gestattet, Toluylsäure leichter und in grofser Menge rein zu gewinnen. Nach einer langen Reihe von Versuchen ist uns dieses denn auch gelungen; es kam hierbei nur darauf an, die Uebelstände, welche sich bei unseren ersten Versuchen gezeigt hatten, zu beseitigen. Diese Uebelstände bestanden zunächst darin, dafs die Mischung von Xylol und verdünnter Salpetersäure schon am zweiten Tag aufs Heftigste zu stofsen begann. Weder Glassplitter, noch Platindraht waren im Stande, das Stofsen zu heben. Auch Versuche, durch Zusatz von Harnstoff die salpetrigen Dämpfe zu binden und eine Stickgasentwickelung zu bewirken, blieben erfolglos. Bei dem stofsweisen Sieden wurde meist aller Kohlenwasserstoff aus dem Kühlrohr geschleudert. Eine zweite Aufgabe war, die Toluylsäure bequem von aller Nitrosäure zu befreien; es gelang uns dieses sehr leicht durch Behandeln der rohen Säure mit Zinn und Salzsäure. So ergab sich denn folgende praktische

Methode zur Darstellung der Toluylsäure. — In einen möglichst grofsen Kolben giefst man Salpetersäure, welche mit dem vierfachen (oder auch blofs zweifachen) Volumen Wasser verdünnt ist, und darauf eine dünne Schicht von bei 140° siedendem Xylol. Der Kolben, welcher nur zur Hälfte angefüllt sein darf, wird mit einem sehr weiten Kühlrohr verbunden und dann auf eine eiserne flache Schale oder

Pfanne gesetzt, deren Boden mit Sand oder Eisenfeilspähnen bedeckt ist. Man erhitzt nun so weit, dafs die Flüssigkeit möglichst heifs ist, *ohne ins Kochen zu kommen.* Dadurch geht die Oxydation fast eben so schnell vor sich, ohne dafs man das lästige Stofsen zu befürchten hätte. Nach zweitägigem Erhitzen destillirt man den unangegriffenen Kohlenwasserstoff ab und filtrirt die beim Erkalten ausgeschiedene Toluylsäure ab. Durch Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure bringt man die verdünnte Salpetersäure auf die frühere Stärke, giefst den abdestillirten Kohlenwasserstoff darauf und erhitzt wie früher. Nachdem abermals das nicht oxydirte Xylol abdestillirt und die ausgeschiedene Toluylsäure abfiltrirt worden, kann man die noch in der verdünnten Salpetersäure gelöste Toluylsäure dadurch gewinnen, dafs man die saure Flüssigkeit mit Soda übersättigt, auf ein kleines Volumen abdampft und mit Salzsäure fällt.

Sämmtliche Toluylsäure wird Behufs ihrer weiteren Reinigung getrocknet und dann destillirt. Hierdurch entfernt man den meisten gelben Farbstoff und sehr viel Nitrosäure. Um alle Spuren der letzteren zu entfernen, kocht man die destillirte Toluylsäure eine Zeit lang mit Zinn und concentrirter Salzsäure. War sehr viel Nitrosäure vorhanden, so schmilzt die Toluylsäure hierbei und wird zuletzt immer consistenter. Man braucht sie endlich nur in Soda zu lösen, mit Salzsäure zu fällen und einmal aus Wasser umzukrystallisiren, um sie chemisch-rein und vom Schmelzpunkte 176° zu erhalten.

Wir haben zahlreiche Versuche angestellt, um den Einflufs der Concentration der Salpetersäure auf den Verlauf der Oxydation auszumitteln. Wir fanden hierbei, dafs je verdünnter die Salpetersäure ist, desto langsamer geht die Oxydation vor sich, je concentrirter, desto schneller, aber um so viel mehr Nitrosäure bildet sich. Wurde die Salpeter-

säure mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt, wie sie Noad für das Cymol anwandte, so war die Oxydation eine so langsame, dafs wir von allen weiteren Versuchen abstehen mufsten. Wie Herr Neimeke fand, gieng die Oxydation am Raschesten vor sich, wenn die Salpetersäure blofs mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt war. Die grofse Menge der beigemengten Nitrosäure läfst sich durch Zinn und Salzsäure sehr leicht fortschaffen. Die Ausbeute an Toluylsäure war sehr befriedigend, und es würde nur noch zu entscheiden sein, ob wegen der vielen Nitrosäure auch die *absolute* Menge der gebildeten Toluylsäure sich durch Anwendung der concentrirteren Salpetersäure nicht vermindert hat.

2. *Umwandlung der Toluylsäure in Terephtalsäure.*

Es wurde schon oben angeführt, dafs das Xylol bei der Oxydation mit Chromsäure in *Terephtalsäure* übergeht. Da hier durch Anwendung des heftigeren Oxydationsmittels eine sauerstoffreichere Säure entsteht, so war zu vermuthen, dafs die Terephtalsäure nur das zweite und letzte Oxydationsproduct des Xylols repräsentirt und dafs die zunächst entstehende Toluylsäure bei der Oxydation mit Chromsäure in Terephtalsäure übergehen mufs. Der Versuch hat unsere Vermuthung gerechtfertigt.

Toluylsäure wurde mit einem Gemenge von 4 Theilen Kalium-Bichromat und 5,5 Th. Schwefelsäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war, gekocht. Die Säure löste sich anfangs, schied sich aber bald in weifsen, unlöslichen Massen wieder ab. Die weifse Säure wurde zur Entfernung etwa noch beigemengter Toluylsäure mit Wasser gekocht, dann in Soda gelöst und die sehr stark verdünnte Lösung mit Salzsäure gefällt. So erhielten wir blendend weifse *Terephtalsäure*, $C_8H_6O_4$.

1) 0,2609 Grm. der bei 110° getrockneten Säure gaben 0,5566 CO_2 und 0,0912 H_2O.

2) 0,2853 Grm. gaben 0,6070 CO_2 und 0,1007 H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C_8	96	57,8	58,2	58,0
H_6	6	3,6	3,9	3,9
O_4	64	38,6	—	—
	166	100,0.		

Diese Analysen zeigen, wie fast alle Analysen der Terephtalsäure, einen Ueberschufs an Kohlenstoff*). Wir glauben dieses auf einen kleinen Gehalt an Toluylsäure zurückführen zu können, von welchem sich die Terephtalsäure nur befreien läfst, wenn man sie in den krystallisirten Aether überführt. Die obigen Versuche machen es wahrscheinlich, dafs bei allen bisher beobachteten Bildungsweisen der Terephtalsäure stets die Toluylsäure als erstes Oxydationsproduct auftritt. Daher die wenn auch nur spurenweise Gegenwart der letzteren in der gewöhnlichen Terephtalsäure.

Das Verhalten der Toluylsäure gegen Chromsäure zeigt in schlagender Weise die Verschiedenheit dieser Säure von der isomeren *α-Toluylsäure.* Nach Möller und Strecker**) liefert die α-Toluylsäure bei der Oxydation wieder *Benzoësäure.* Das von Cyan herrührende Kohlenstoffatom ist daher in anderer, viel lockerer Weise mit der Benzylgruppe verbunden, als in der Toluylsäure.

Abgesehen von mehr oder weniger Nitrosäure, entsteht bei der Oxydation des Xylols mit verdünnter Salpetersäure nur Toluylsäure. Eine Homologe der Oxytolsäure $C_7H_6O_3$

*) Vgl. namentlich Hofmann, diese Ann. XCVII, 198, welcher defshalb die Existenz einer kohlenstoffreicheren *Insolinsäure*, $C_9H_8O_4$, annahm.

**) Diese Ann. CXIII, 68.

bildet sich nicht. Die Bildung dieser letzteren Säure erscheint überhaupt um so auffallender, als bei Anwendung der viel kräftiger oxydirenden Chromsäure aus dem Toluol nur die sauerstoffärmere Benzoësäure gebildet wird. Die Constitution dieser interessanten Säure ist daher noch zu erforschen.

Suchen wir die von uns gewonnenen Resultate aus der nunmehr erforschten Natur der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} abzuleiten, so gelangen wir zu einer äufserst einfachen Erklärung aller dieser Erscheinungen. Nach Abel*) widersteht das *Benzol* auf's Kräftigste der Oxydation, *Toluol* giebt bei der Oxydation mit Chromsäure *Benzoësäure*, die, wie Fittig gezeigt hat**), keiner weiteren Oxydation fähig ist. Da nun Toluol = $C_6H_5(CH_3)$ ist, so ist klar, dafs nur das Methyl im Toluol oxydirt werden kann, CH_3 geht dabei in CO_2H, *Carboxyl* (Baeyer), über. Im *Xylol* haben wir aber 2 CH_3 und durch die stufenweise Umwandlung des Methyls in Carboxyl erhalten wir *zwei* Säuren : *Toluylsäure* und *Terephtalsäure*.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + O_3 = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases} + H_2O \text{ und}$$

Xylol — Toluylsäure

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases} + O_3 = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} + H_2O$$

Toluylsäure — Terephtalsäure.

Dieser directe Uebergang einer einbasischen Säure in eine zweibasische ist keine vereinzelte Thatsache. Wir erinnern hier nur an die Beobachtungen Dessaignes'***), dafs *Buttersäure* bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure

*) Diese Annalen LXIII, 317.

**) Daselbst CXX, 224.

***) Daselbst LXXIV, 361.

in *Bernsteinsäure* übergeht. Der Vorgang läfst sich durch eine vollkommen analoge Formel ausdrücken, wie oben :

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO_2H \end{cases} + O_2 = \begin{cases} CO_2H \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO_2H \end{cases} + H_2O$$

Buttersäure Bernsteinsäure.

Wahrscheinlich werden sich die Homologen der Buttersäure in gleicher Weise verhalten und durch Anwendung von Chromsäure statt der Salpetersäure wird sich der Procefs wohl auch beschleunigen lassen. Vielleicht werden selbst die sonst so indifferenten Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Petroleums sich bei geeigneter Behandlung oxydiren lassen und ähnliche Erscheinungen darbieten, wie die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers. Wir haben es uns zur Aufgabe gemacht, diese Vermuthungen durch das Experiment zu prüfen.

Laboratorium in Göttingen, Aug. 1865.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aethylidenchlorür;

von *Bernhard Tollens.*

Eins der interessantesten Kapitel der Chemie wird von den neuerlichst so zahlreich entdeckten Isomerieen gebildet, und es ist eine Hauptaufgabe der Chemiker, dieselben aufzuklären.

Zu den merkwürdigsten Fällen gehören die beiden parallelen Reihen der Derivate des Aldehydes und des Aethylenoxyds. Da zu vermuthen ist, dafs die Verschiedenheit in den Eigenschaften dieser metameren Verbindungen von der

verschiedenen Constitution der darin enthaltenen Radicale C_2H_4 herrührt, so war es von Interesse, die Eigenschaften der resp. isolirten Radicale C_2H_4 mit einander zu vergleichen.

Bekanntlich ist es Wanklyn und Thann *) gelungen, aus der Verbindung des Aethylens mit Jod und der mit Chlor das erstere mit Hülfe von Natrium wieder abzuscheiden, und es war daher zu erwarten, dafs sich das Aethyliden in ähnlicher Weise würde abscheiden lassen.

Ich wählte das Chloräthylchlorür zum Ausgangspunkte der Untersuchung, welches bekanntlich nach Beilstein **) identisch ist mit dem Aethylidenchlorür von Wurtz ***) und Geuther †), was bei den entsprechenden Bromverbindungen nach Caventou's Mittheilung ††) nicht der Fall ist.

Das Chloräthylchlorür wurde dargestellt nach der Methode von Regnault †††), und ich benutzte die nach wiederholtem Fractioniren bei 58 bis 60° übergegangene Flüssigkeit. Zwei Chlorbestimmungen ergaben :

I. 0,3351 Grm. von 59 bis 60° Siedepunkt gaben 0,9835 Grm. AgCl und 0,0022 Grm. Ag = 72,82 pC. Chlor.

II. 0,2871 Grm. von 58 bis 59° Siedepunkt gaben 0,83185 Grm. AgCl und 0,0084 Grm. Ag = 72,64 pC. Chlor.

Die Formel $C_2H_4Cl_2$ verlangt 71,72 pC. Chlor.

Bekanntlich hat Regnault schon gefunden, dafs diese Flüssigkeit von Natrium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird, ja dafs sie sich selbst darüber destilliren

*) Diese Annalen CXII, 201.

**) Daselbst CXIII, 110.

***) Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1857, 270 Anm.

†) Diese Annalen CV, 321.

††) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1861, 467.

†††) Diese Annalen XXXIII, 310.

läfst *). Ich war defshalb genöthigt, sie mit überschüssigem Natrium in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen. Zuerst ging die Reaction im Wasserbade vor sich; doch wenn einmal die Oberfläche des Natriums mit einer bräunlichen Schicht von Chlornatrium bedeckt war, so mufste ich höher erhitzen. Ich erhielt die Temperatur meist bei 180 bis 200°, und öffnete die Röhren alle drei Stunden. — Natürlich müssen sie mit besonderer Sorgfalt zugeschmolzen sein, da sie bei dem vorhandenen starken Gasdruck in der hohen Temperatur sonst unfehlbar explodiren.

Das ausströmende Gas wurde mittelst eines übergeschobenen Caoutchoucröhrchens über Wasser aufgefangen.

In Folge einer theoretischen Speculation, deren Darlegung hier zu weit führen würde, schrieb ich dem Gase Aethyliden die Eigenschaft zu, ammoniakalische Silber- und Kupferlösung zu fällen, und in der That erhielt ich mit der ersten Lösung einen gelben, mit der zweiten einen blutrothen Niederschlag, welche beide nach dem Trocknen explodirten. Die Eigenschaften derselben stimmten vollständig mit denen der Acetylenverbindungen überein.

Die Entstehung des Acetylens ist sehr leicht erklärlich durch Einwirkung von Natronhydrat, dessen Gegenwart kaum zu vermeiden ist, auf die Verbindung $\text{G}_2H_4Cl_2$; es wird sich zuerst Vinylchlorür, dann Acetylen bilden. Ein directer Versuch zeigte, dafs mit Aetznatron aus Chloräthylchlorür bei 180 bis 200° ein Gas entwickelt wird, das mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen blutrothen Niederschlag giebt.

Das Gas wurde durch drei Liebig'sche Kugelapparate geleitet; der erste war mit ammoniakalischer Kupferchlorür-

*) Ich benutzte diese Eigenschaft, um das Chlorür durch Destillation über Natrium vollständig zu entwässern.

lösung, der zweite mit Schwefelsäure (um das Ammoniak zurückzuhalten), der dritte mit Brom gefüllt.

Das abgeschiedene Acetylenkupfer wurde mit Wasser ausgewaschen, dann mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und wieder ausgewaschen; nach dem Trocknen stellte es ein violettes Pulver dar, welches beim Erhitzen lebhaft verpuffte.

In dem Bromapparat sammelte sich ein Bromür an, welches nach dem Entfärben mit Kali, Waschen und Trocknen die Eigenschaften des Aethylenbromürs besafs. Es siedete zum gröfsten Theil bei 130 bis 136° und erstarrte augenblicklich beim Einbringen in eine Kältemischung.

0,5631 Grm. gaben 0,254 Grm. Kohlensäure und 0,1066 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	12,76	12,48
H_4	4	2,13	2,10
Br_2	160	85,11	—
	188	100,00.	

Das aus dem Bromapparate entweichende Gas brannte mit kaum leuchtender Flamme und bestand aus einer Mischung von Wasserstoff mit einem kohlenstoffhaltigen Gase, wahrscheinlich Aethylwasserstoff; über Quecksilber wurden 28 pC. von Weingeist aufgenommen und beim Verbrennen des aus einem Röhrchen ausströmenden Gases über Kalkwasser wurde ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk erhalten.

Vor dem Eintritt des Gases in den Bromapparat brannte es mit leuchtender, schwach grün umsäumter Flamme und brachte beim Verbrennen über Silberlösung eine Trübung hervor, enthielt also Chlor, wahrscheinlich Vinylchlorür; auch spricht das Verhalten des Bromürs dafür, indem ein

Tröpfchen auch bei 140° nicht überdestillirte. (Das Bromür C_2H_3Cl, Br_2 siedet nach Hugo Müller *) bei 162 bis 164°.)

Das ursprüngliche Gas bestand also aus :

Acetylen,

Aethylen,

Vinylchlorür,

Aethylwasserstoff und wahrscheinlich freiem Wasserstoff.

Eine über Quecksilber aufgefangene Probe ergab :

Durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung wurden absorbirt 4 pC. (Acetylen).

Durch rauchende Schwefelsäure wurden absorbirt $15^1/_2$ pC. (Aethylen).

Durch Einwirkung des Natriums auf kaum beim Einbringen zu vermeidende Feuchtigkeit, oder auch durch eine Substitution von Wasserstoff durch Natrium im Aethylidenchlorür, analog der von Geuther **) und Frankland und Duppa ***) beobachteten Einwirkung von Natrium auf Essigäther, kann der Wasserstoff entstanden sein, und wohl durch Substitution von Chlor durch Wasserstoff der Aethylwasserstoff. Ein anderer Theil des Wasserstoffs ist durch Wirkung des Natriums auf beim Erhitzen freiwerdendes Salzsäuregas entstanden, das beim Erhitzen des Aethylidenchlorürs für sich, oder besonders mit festen, wie es scheint, wärmeleitenden Körpern stets sich abspaltet.

Beim Erhitzen von Aethylidenchlorür mit Zink auf 200° wurde viel Kohle ausgeschieden und eine grofse Menge Gas gebildet, welches der Hauptmasse nach aus Salzsäure bestand. Dasselbe fand statt mit Kupfer und in geringerem Mafse mit Bimsstein. Acetylen war im Gase nicht nachzuweisen.

---

*) Diese Annalen Supplementbd. III, 287.

**) Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1863, 324.

***) Zeitschrift für Chemie 1865, 395 (diese Annalen CXXXV, 217).

Wie bekannt hat Carius *) das Aethylidenbromür mit Phosphoroxybromid gemengt durch Erhitzen auf 180° in Aethylenbromür umgewandelt; man könnte also annehmen, das entstandene Aethylen stamme von Aethylenchlorür, welches aus dem Aethylidenchlorür durch Erhitzen gebildet worden sei, doch ist bei diesem keineswegs eine solche Annahme zulässig.

Aethylidenchlorür wurde vier Stunden auf 175° und darauf eine Stunde auf 215° erhitzt; es hatte sich die Flüssigkeit leicht gebräunt, und war eine kleine Quantität Salzsäure gebildet, jedoch nicht genügend, um die in der Flamme erweichte Spitze des Rohrs aufzublasen.

Die Flüssigkeit besafs noch genau den Siedepunkt 58 bis 61° und eben so die Indifferenz gegen Natrium. Mit Natrium einige Stunden auf 85 bis 90° erwärmt, hatten sich nur Spuren Chlornatrium gebildet und war nur sehr geringer Druck im Rohr.

Ein gleichzeitig angestellter Versuch mit Aethylenchlorür ergab das schon von Wanklyn und Thann angegebene Resultat, dafs die Zersetzung beim Schmelzpunkt des Natriums rasch und vollständig vor sich geht.

Aus den mitgetheilten Resultaten ergiebt sich, dafs das Aethylidenchlorür durch Erhitzen für sich zwar nicht in Aethylenchlorür umgewandelt wird, dafs es sich aber gegen Natrium und Natronhydrat wie Aethylenchlorür verhält, indem sich mit Natron Acetylen und mit Natrium ein Gas von der Zusammensetzung C_2H_4 bildet, welches sich gegen Brom identisch verhält mit gewöhnlichem Aethylen.

Erlenmeyer's Laboratorium in Heidelberg.

---

*) Diese Annalen CXXXI, 176 f.

Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

Dritte Abhandlung.

Ueber das Cumol des Steinkohlentheers;

von *F. Beilstein* und *A. Kögler.*

Pelletier und Walter *) haben zuerst einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_9H_{12} beobachtet. Bei der Destillation des Harzes von Pinus maritima zur Leuchtgasbereitung wurde als Nebenproduct ein Oel gewonnen, aus welchem Pelletier und Walter einen bei 150° siedenden Kohlenwasserstoff *Retinyl* isolirten. Bald darauf erhielten Gerhardt und Cahours **) durch Erhitzen von Cuminsäure mit Baryt ebenfalls einen Kohlenwasserstoff C_9H_{12}, das *Cumol*, welches aber bei 144° siedete und dessen Schwefelsäureverbindung mit Baryt ein anderes Salz bildete, als das Retinyl. Gleichzeitig entdeckten sie im Römisch-Kamillenöl einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, das bei 175° siedende *Cymol.*

Die erste genauere Untersuchung über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers rührt von Mansfield ***) her. Er fand darin *Benzol*, *Toluol* und noch zwei andere, bei 140 bis 145° und bei 170 bis 175° siedende Kohlenwasserstoffe.

Diese Siedepunkte stimmten, wie man sieht, sehr genau mit Cahours' und Gerhardt's Angaben überein, und Mans-

---

*) Berzelius' Jahresber. XIX, 608 (1838).

**) Diese Annalen XXXVIII, 95 (1841).

***) Daselbst LXIX, 162 (1849).

field nahm daher keinen Anstand, den einen Körper für *Cumol* und den anderen für das nächst höhere *Cymol* zu erklären, ohne übrigens diesen Kohlenwasserstoff eingehender zu untersuchen. — Cahours *) fand dann dieselben Kohlenwasserstoffe im rohen Holzgeist. Er beobachtete hierbei die Siedepunkte 108 bis 112°, 128 bis 130°, 145 bis 148° und 164 bis 168°. Das erste Product war *Toluol* C_7H_8, den bei 145 bis 148° siedenden Kohlenwasserstoff hielt er, wie Mansfield, für *Cumol* C_9H_{12}, und die Portion mit dem Siedepunkt 128 bis 130° war demnach das noch fehlende homologe Glied C_8H_{10} *Xylol.* Sehr bemerkenswerth ist die Angabe Cahours', dafs das bei 164 bis 168° Uebergehende genau die Zusammensetzung und Dampfdichte des Cumols besitzt, sich aber doch von diesem Körper (und dem *Mesitylen*) unterscheidet. Mit den Beobachtungen Cahours' im Allgemeinen übereinstimmend sind die Versuche Völckel's **) über die Kohlenwasserstoffe des Buchenholztheers.

Warren de la Rue und Hugo Müller ***) haben im Erdöle von *Burmah* die Gegenwart des *Cumols* und seiner Homologen nachgewiesen und auch eine Mittheilung †) über die Einwirkung der Salpetersäure auf gereinigtes Steinkohlentheeröl (Toluol, Xylol und „*Pseudocumol*") gemacht. Es erscheint uns daher auffallend, wenn H. Müller ††) später angiebt, dafs der zwischen 150 und 200° überdestillirende Theil des Steinkohlentheers der Hauptmasse nach aus einem sehr veränderlichen Kohlenwasserstoff (*Kautschin* $C_{10}H_{16}$?) besteht.

---

*) Diese Annalen LXXVI, 286 (1850).

**) Daselbst LXXX, 306 und LXXXVI, 331.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1856, 606.

†) Diese Annalen CXX, 339.

††) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1864, 162.

Gelegentlich seiner interessanten Beobachtungen über die Verbindungen der Pikrinsäure mit den Kohlenwasserstoffen erhielt Fritzsche *) aus einem bei etwa 150° siedenden Steinkohlentheeröl, nach dem Abscheiden von Naphtalin und einem schweren flüssigen Kohlenwasserstoff, noch Krystalle einer Pikrinsäure-Verbindung von *Cumol.* Die Schwefelsäure-Verbindung dieses Cumols gab mit Baryt ein Salz, welches dem retinylschwefelsauren Baryum von Pelletier und Walter zu entsprechen schien. Der Kohlenwasserstoff bestand offenbar zum gröfsten Theil aus Cumol, verunreinigt wahrscheinlich durch eine kleine Menge der Homologen; daher der nicht constante Siedepunkt desselben.

Zu den Isomeren des Cumols sind zu rechnen: das *Mesitylen*, das *Aethyl-Benzyl*, ein Kohlenwasserstoff von 142° Siedepunkt, bei der Destillation der *Nelkensäure* mit Baryt erhalten **), und endlich das Cumol aus *Phoron.* Letzteres siedet nach Liès-Bodart bei 150 bis 160° und nach Fittig unter 170°.

Das Cumol ist häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen; immer aber hatte man es mit dem Cumol aus Cuminsäure zu thun. Das Cumol aus Steinkohlentheer ist noch gar nicht eingehender untersucht worden. Nachdem in einer früheren Abhandlung ***) nachgewiesen worden war, dafs der bei 140° siedende Antheil des Steinkohlentheers nicht, wie man früher allgemein glaubte, aus Cumol, sondern aus *Xylol* bestand, war vorauszusehen, dafs das nächst höhere Glied nicht als *Cymol*, sondern als das eigentliche Cumol zu betrachten sei. Schon Cahours hatte für den bei 164

*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1862, 420.

**) Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1855, 634 und eine widersprechende Beobachtung von Calvi diese Annalen XCIX, 242.

***) Diese Annalen CXXXIII, 82.

bis 168° siedenden Kohlenwasserstoff des Holztheers die Zusammensetzung des Cumols gefunden, und wie das Nachfolgende zeigt, haben wir dieselbe Beobachtung am gleichsiedenden Antheil des Steinkohlentheers gemacht. Damit ist denn auch zugleich der Beweis geliefert, dafs das Cumol aus Cuminsäure und das Cumol aus Steinkohlentheer total verschieden von einander sind. Vielleicht ist letzteres aber identisch mit dem Cumol aus Phoron.

---

1. *Cumolschwefelsäure.*

Eine grofse Menge von über 140° siedendem Steinkohlentheeröl, in bekannter Weise mit Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt, wurde über blankem Natrium der fractionirten Destillation unterworfen. Sehr bald gelang es, zwei ganz constant bei 166 und 171° siedende Kohlenwasserstoffe zu isoliren, von denen der erste *Cumol*, der zweite ein *Terpen* $C_{10}H_{16}$ war.

Rauchende Schwefelsäure wirkt mit grofser Heftigkeit auf Cumol ein. Zur Darstellung der Cumolschwefelsäure ist es daher vortheilhafter, ein Gemenge von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure anzuwenden. Das blofs durch Destillation gereinigte Cumol löst sich nicht vollständig in der Schwefelsäure auf. Eine kleine Menge indifferenter Kohlenwasserstoffe bleibt zurück und wird durch einen Scheidetrichter von der Cumolschwefelsäure getrennt. Letztere läfst man in Wasser fliefsen, neutralisirt mit kohlensaurem Baryum und gewinnt durch Eindampfen der Lösung cumolschwefelsaures Baryum. Dieses Salz, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, ist nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein.

Rauchende Schwefelsäure bildet mit Cumol viel weniger Cumolschwefelsäure. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet

sich ein fester, in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol unlöslicher Körper ab, wahrscheinlich das dem Sulfobenzid entsprechende *Sulfocumid* $(C_9H_{11})_2SO_2$. Wir haben es noch nicht in einem zur Analyse hinreichend reinen Zustande erhalten können.

Das *cumolschwefelsaure Baryum* $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + H_2O$ ist ein weifses, feinkörniges Salz, das sich durch eine verhältnifsmäfsig geringe Löslichkeit in kaltem Wasser sehr vortheilhaft von den übrigen Salzen der Cumolschwefelsäure auszeichnet. Es enthält, wie seine Homologen, ein Molecul Wasser, welches es aber ganz abweichend bei 120° noch behält und erst über 170° verliert.

1) 0,4650 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren über Schwefelsäure und beim darauf folgenden Erhitzen auf 120° nichts an Gewicht. Nach dem Glühen wurde 0,1960 $BaSO_4$ erhalten.

2) 0,4298 Grm. lieferten ebenso 0,1803 $BaSO_4$.

3) 0,4936 Grm. verloren bei 120° 0,0008 Wasser, bei 150 bis 160° blieb das Gewicht constant, von 170° an verlor das Salz langsam an Gewicht, nach längerem Erhitzen auf 180 bis 190° hatte es 0,0156 H_2O verloren und lieferte dann 0,2048 $BaSO_4$.

4) 0,1353 Grm. bei 115° getrocknet verloren bei 170 bis 190° 0,0354 H_2O.

	Berechnet		Gefunden			
			1)	2)	3)	4)
$2(C_9H_{11}SO_3)$	398	72,0	—	—	—	—
Ba	137	24,8	24,8	24,7	24,4	—
H_2O	18	3,2	—	—	3,2	3,2
	553	100,0.				

Das *Blei-* und *Kupfersalz* der Cumolschwefelsäure sind in Wasser aufserordentlich leicht löslich. Auch das *Kalksalz* ist sehr leicht löslich.

Cumol C_9H_{12}. — Aus dem Baryumsalz wurde die freie Cumolschwefelsäure dargestellt und die concentrirte Lösung

derselben aus dem Oelbade destillirt. Wie die homologen Säuren spaltete sie sich hierbei in Schwefelsäure und überdestillirendes, chemisch-reines *Cumol*. Letzteres siedete constant bei 166°, zeigte aber nicht mehr den bekannten Geruch, welchen die niederen Glieder der Benzolreihe besitzen.

0,1802 Grm. gaben 0,5958 CO_2 und 0,1662 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	90,0	90,1
H_{12}	12	10,0	10,2
	120	100,0.	

Chlorid der Cumolschwefelsäure und Cumylsulfhydrat. — Aus dem Natriumsalz der Cumolschwefelsäure wurde durch Zusammenreiben mit Phosphorsuperchlorid das Chlorid dargestellt, welches bei dem Ausgiefsen der Masse in Wasser sich als ein schweres Oel ausschied. Bei einem vorläufigen Versuche, dasselbe durch Zink und Schwefelsäure zu reduciren, wurde ein *fester* Körper erhalten, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist schön perlmutterglänzende weifse Blättchen bildete. Er schmolz bei 86 bis 87° und siedete bei etwa 235°. Er war schwefelhaftig, aber merkwürdigerweise ganz geruchlos.

0,2939 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,7726 CO_2 und 0,2141 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	71,0	71,6
H_{12}	12	8,0	7,9
S	32	21,0	—
	152	100,0.	

Ist dieser Körper wirklich das dem Benzylsulfhydrat u. s. w. homologe *Cumylsulfhydrat*, so hätte man die auffallende Erscheinung, dafs die Glieder dieser Reihe abwechselnd flüssig und fest sind.

2. *Bromcumol* $C_9H_{11}Br$.

Brom wirkt sehr lebhaft auf Cumol ein. Rectificirt man nach dem Zusatz der erforderlichen Menge Brom das Product, so bemerkt man, dafs die zwischen 220 und 240° übergehenden Antheile des Bromcumols (die Hauptmenge geht zwischen 230 und 240° über) schon im Retortenhalse erstarren. Sie werden mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. Man erhält dann prachtvoll glänzende weifse Schuppen, die bei 72 bis 73° schmelzen.

1) 0,1971 Grm. gaben 0,3935 CO_2 und 0,1052 H_2O.

2) 0,3502 Grm. gaben 0,6953 CO_2 und 0,1820 H_2O.

3) 0,2921 Grm. gaben 0,2578 AgBr.

	Berechnet		Gefunden		
			1)	2)	3)
C_9	108	54,3	54,4	54,3	—
H_{11}	11	5,5	5,9	5,8	—
Br	80	40,2	—	—	40,2
	199	100,0.			

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Cumol ein. Wie es scheint ist das Mononitrocumol flüssig. Bei längerer Einwirkung entsteht eine sehr unlösliche feste Verbindung.

3. *Oxydation des Cumols mit Chromsäure.*

In derselben Weise, wie früher *) eine Vorschrift zur Oxydation des Xylols gegeben wurde, haben wir das Cumol oxydirt. Die Mischung wirkte leicht ein; es zeigte sich aber bald, dafs wir es mit einem Gemenge von mindestens *drei* Säuren zu thun hatten. Eine *flüchtige* Säure konnte durch Abdestilliren mit den Wasserdämpfen verflüchtigt werden, im Rückstande blieben *zwei* nicht flüchtige feste Säuren.

---

*) Diese Annalen CXXXIII, 41.

Das Destillat, welches noch das unangegriffene Cumol enthielt, wurde wiederholt mit Sodalösung geschüttelt, vom Cumol abgehoben, auf ein kleines Volumen eingedampft und dann mit Salzsäure gefällt. So erhielten wir eine *flüssige Säure*, welcher nach einigen vorläufigen Bestimmungen die Formel $C_9H_{10}O_2$ zukommt, und die wir daher, mit Rücksicht auf ihre Homologie mit der Toluylsäure, *Xylylsäure* nennen. Um eine gröfsere Ausbeute an dieser Säure zu erhalten, haben wir die Mischung des Cumols mit der Chromsäure immer nur kurze Zeit erhitzt, dann die gebildete Xylylsäure mit den Wasserdämpfen abdestillirt und auf den Rückstand wieder Cumol gegossen. Durch dieses fortwährende Entfernen der gebildeten Säure suchten wir eine weitergehende Oxydation des Cumols möglichst zu vermeiden, immerhin war aber die gewonnene Menge Xylylsäure äufserst gering.

Wir verwandelten unsere Säure zunächst in ein *Calciumsalz*, und erhielten ein weifses, in Wasser sehr wenig lösliches Salz.

0,1830 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,0306 CaO.

	Berechnet		Gefunden
2 ($C_9H_9O_2$)	298	88,2	—
Ca	40	11,8	11,9
	338	100,0.	

Das *Baryumsalz* war dem Calciumsalz ähnlich. Das *Silbersalz*, durch Fällung erhalten, enthielt 42,0 pC. Ag (berechnet für $C_9H_9AgO_2$ 42,0 pC. Ag). — Die freie Xylylsäure löst sich leicht in Aether. Trotz der vielfachsten Bemühungen ist es uns nicht gelungen, diese Säure fest zu erhalten; stets schied sie sich aus den Salzen ölförmig aus. Ihre Bildung ergiebt sich aus der Gleichung :

$$C_9H_{12} + O_3 = C_9H_{10}O_2 + H_2O.$$

Erlenmeyer und Alexejeff *) haben durch Behandeln der Zimmtsäure mit Natriumamalgam eine *Homotoluylsäure* $C_9H_{10}O_2$ dargestellt, welche demnach mit der Xylylsäure isomer ist und wie diese die Eigenschaft hat, flüssig zu bleiben. Wir glaubten daher eine Zeit lang an die Identität beider; einige vergleichende Versuche mit der Homotoluylsäure brachten uns aber von dieser Meinung zurück. Die *Kalksalze* namentlich beider Säuren sind verschieden.

Wir haben inzwischen in dem Verhalten des Cumols gegen verdünnte Salpetersäure ein viel bequemeres Mittel gefunden, die Xylylsäure in grofser Menge zu bereiten, und werden daher bald ausführlicher über dieselbe berichten können. Wir wollen einstweilen nur bemerken, dafs auch die auf diesem Wege gewonnene Säure stets flüssig war.

Es wurde oben erwähnt, dafs bei der Oxydation des Cumols mit Chromsäure, nach dem Abdestilliren der Xylylsäure, *zwei nicht flüchtige* Säuren zurückbleiben. Beim Umkrystallisiren des Gemenges aus siedendem Wasser schieden sich zuerst feine Nadeln und dann weifse Flocken aus. Die Analysen deuteten auf ein Gemenge von wahrscheinlich $C_9H_8O_4$ und $C_9H_6O_6$. Die geringe Menge, die uns bis jetzt davon zu Gebote stand, erlaubte noch keine eingehenderen Trennungsversuche.

4. *Terpen* $C_{10}H_{16}$.

Der ganz constant bei 171° siedende Antheil des Steinkohlentheers ist ein Terpen von der Formel $C_{10}H_{16}$. Offenbar diesen Körper hat H. Müller gemeint, wenn er das von 150 bis 200° Destillirende der Hauptmasse nach für einen dem *Kautschin* $C_{10}H_{16}$ analogen Körper hält. — Das Terpen

---

*) Diese Annalen CXXI, 375; Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1863, 307. Vgl. auch A. Schmitt, diese Annalen CXXVII, 319.

des Steinkohlentheers absorbirt sehr leicht Sauerstoff und färbt sich dabei gelb und grün. — Dieses ist also der Ursprung der geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$, welche früher *) im *Xylol* gefunden wurde. — Ueber die weiteren Eigenschaften des Terpens wird später berichtet werden.

Die obigen Versuche werden genügen, um das Cumol des Steinkohlentheers zu characterisiren. Vor Allem ist hier die Leichtigkeit hervorzuheben, mit welcher das Cumol eine *krystallisirte* Bromverbindung liefert. Auch die Eigenschaft des cumolschwefelsauren Baryums, erst in hoher Temperatur sein Molecul Krystallwasser zu verlieren, kann dazu beitragen, diesen Kohlenwasserstoff von seinen Isomeren zu unterscheiden.

Sehr bemerkenswerth erscheint uns der Umstand, dafs wir in den verschiedensten Steinkohlentheerölen vergebens nach einem *Cymol* $C_{10}H_{14}$ gesucht haben. Von 180° an steigt der Siedepunkt des Theeröles sehr rasch über 200° und es destillirt nun blofs festes Naphtalin. Es scheint diefs darauf zu deuten, dafs nur *drei* Wasserstoffatome im Benzol in gleicher Weise durch Methyl vertreten werden können. Wir kämen dadurch zum Schlufs, dafs die 6 H im Benzol *nicht* gleichwerthig, sondern nur zu je drei einander gleich sind. Damit stimmen viele Reactionen der aromatischen Verbindungen überein. So geben Anilin, Phenol und Amidobenzoësäure schon beim Behandeln mit Bromwasser sofort *dreifach*-gebromte Producte. — Mehr als *drei* Atome Wasserstoff konnten bis jetzt in der Benzolreihe nicht durch NO_2 vertreten werden. — Wenn alle 6 H im Benzol gleichwerthig sind, so müfste es

---

*) Diese Annalen CXXXIII, 35.

fünf Chlor- und Nitrobenzoësäuren geben, während nur je *drei* solcher Säuren bekannt sind. — Die Homologen des Benzols werden durch die Vertretung von H durch CH_3 gebildet. Bei der Bereitung des Leuchtgases sind offenbar alle Bedingungen zur Entstehung dieser Kohlenwasserstoffe gegeben. Wenn nun alle 6 H gleichartig sind, warum werden nicht *sechs* Homologe des Benzols gebildet? Warum bleibt die Synthese derselben beim *dritten* Gliede stehen?

Laboratorium in Göttingen.

Studien über die s. g. aromatischen Säuren; von *Emil Erlenmeyer* in Heidelberg.

I. *Homotoluylsäure* $C_9H_{10}O_2$ *).

Wie ich schon früher in diesen Annalen CXXI, 375 mitgetheilt habe, verwandelt sich die Zimmtsäure in eine wasserstoffreichere Säure, wenn man auf eine wässerige Lösung derselben Natriumamalgam einwirken läfst. Die erste Untersuchung dieser Säure liefs es zweifelhaft, ob sie durch Aufnahme von 2 oder 4 Atomen Wasserstoff entstanden sei. Die später ausgeführten Analysen ihres Aethyläthers erlaubten, wie ich in der Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1863, 307 bereits angegeben habe, die Zusammensetzung derselben dahin festzustellen, dafs sie durch die Formel $C_9H_{10}O_2$ ausgedrückt werden mufs.

Da die neue Säure, wie man sieht, ihrer empirischen Zusammensetzung nach die nächst höhere Homologe einer

*) C = 12; O = 16; H = 1; Ag = 108; K = 39,2; Ba = 137; Ca = 40; Pb = 207; Cu = 63,4.

der Toluylsäuren sein konnte, so machte ich den Vorschlag, ihr vorläufig den Namen Homotoluylsäure beizulegen. Später hat Adolf Schmitt in diesen Annalen CXXVII, 319 derselben Säure, welche er durch Zufuhr von Brom zur Zimmtsäure und Substitution dieses Halogens durch Wasserstoff erhalten hatte, den Namen Cumoylsäure gegeben. Da dieser Name, wie ich schon in der Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1864, 558 bemerkt habe, nicht ganz glücklich gewählt ist, so behielt ich die von mir vorgeschlagene Bezeichnung bei, bis man über die Constitution der Säure so weit Aufschlufs erlangt haben würde, dafs man ihr eine dieser mehr entsprechende Benennung geben könnte. Die Beschreibung dieser Homotoluylsäure bildet den Gegenstand der folgenden Zeilen.

Darstellung. — Man suspendirt gepulverte Zimmtsäure in einem Glas mit Glasstöpsel in der 20- bis 24fachen Menge Wasser, und setzt zuerst so viel Natriumamalgam hinzu, dafs auf 1 Mol. Zimmtsäure 1 Atom Natrium kommt. Man schüttelt mit aufgesetztem Glasstopfen so lange, bis das Quecksilber ganz flüssig geworden und die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagirt. Jetzt setzt man eine zweite, etwas mehr als die erste Portion betragende Menge Amalgam hinzu und schüttelt wieder, bis das Quecksilber vollkommen flüssig geworden. Hierauf vertauscht man den Glasstopfen mit einem Kork, in welchen ein Gasleitungsrohr eingefügt ist. Man läfst unter öfterem Schütteln die Reaction noch so lange fortdauern, bis sich Wasserstoffgas in regelmäfsigen Blasen entwickelt.

Man kann so in wenigen Stunden grofse Quantitäten von homotoluylsaurem Natron darstellen.

Um daraus die Säure zu gewinnen, versetzt man die alkalische Flüssigkeit bis zur Neutralität mit Schwefelsäure, dampft etwas ein und läfst Glaubersalz auskrystallisiren. Die

abgegossene Mutterlauge versetzt man hierauf mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Ist die Anfangs ölige Ausscheidung nicht farblos, so setzt man nach und nach so viel Schwefelsäure zu, bis sie farblos zu werden beginnt. Man filtrirt dann von dem bereits Ausgeschiedenen ab und setzt nun so lange Schwefelsäure hinzu, als noch Ausscheidung erfolgt.

Die anfangs flüssige Säure wird beim Berühren mit einem Glasstabe meist sehr bald zu einem Kuchen erstarren. Man spült diesen sorgfältig mit Wasser ab, zerreibt ihn möglichst fein, bringt das Pulver auf ein Filter und wascht es durch Decken aus, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigt *). Man trocknet dann unter einer Glocke über Schwefelsäure vollständig aus und destillirt die Säure in Mengen von 20 bis 30 Grm. aus Retorten, die möglichst weit damit angefüllt sind. Aus Weingeist erhält man zwar gröfsere Krystalle, aber sie sind immer mit homotoluylsaurem Aethyläther verunreinigt, der nur durch starkes Pressen zwischen Filtrirpapier vollständig zu entfernen ist. Aus Wasser erhält man manchmal, besonders bei niedriger Temperatur, 2 bis 3 Zoll lange, aber sehr dünne Nadeln. Aus einer in der Siedehitze mit Säure gesättigten wässerigen Lösung fällt beim Abkühlen der gröfste Theil ölig aus und erstarrt später zu einem Kuchen, ein anderer Theil schiefst aus der darüber stehenden Flüssigkeit in langen Nadeln an, eine Erscheinung, die Schmitt veranlafste, Krystalle und Kuchen für zwei verschiedene Substanzen zu halten **).

---

*) Die in den Waschflüssigkeiten gelöste Säure kann man leicht durch Ausschütteln mit Aether noch gewinnen.

**) Popoff hat in der Zeitschrift für Chem. 1865, 111 eine Bildungsweise von Homotoluylsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Zimmtsäure mitgetheilt, die sich aber nach vorläufig angestellten Versuchen nicht als Darstellungsmethode zu qualificiren scheint. Ich benutze diese Gelegenheit, um eine irrthüm-

Eigenschaften. — Die durch Destillation gewonnene Homotoluylsäure schmilzt bei 47° (früher gab ich den Schmelzpunkt zu 45° an, er war mit aus Weingeist umkrystallisirter Säure bestimmt). Zwischen 50° und 60° wird sie dünnflüssig wie Wasser und zeigt starke Durchsichtigkeit. Bei 280° corr. siedet sie unter 754 MM. Druck, also ungefähr 15° höher als die Alphatoluylsäure nach Möller und Strecker*) und nach Crum-Brown**).

Die Dämpfe verdichten sich meist zuerst zu einer Flüssigkeit, die in vollkommener Ruhe bis auf 25° erkalten kann, ohne fest zu werden. Ein eingeführtes Thermometer bringt sie dann plötzlich zum Erstarren, indem das Quecksilber auf 42° steigt. Die erstarrte Masse besteht aus lauter dicht gehäuften, strahlig-gruppirten, langen Nadeln, welche sehr spröde sind und sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lassen. Die Säure ist schwerer als Wasser und löst sich darin auf, 1 Theil derselben bedarf 168 Theile Wasser von 20° zur Lösung. In kochendem Wasser ist sie weit löslicher, aber bei geringem Abkühlen scheiden sich schon ölige Tropfen aus. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich wie die Benzoësäure und die Zimmtsäure. In Weingeist löst sie sich weit mehr wie in Wasser und schiefst daraus auch in gröfseren, aber nicht sehr deutlichen Krystallen an, die dem monoklinometrischen System anzugehören scheinen. So leicht ein Theil der Säure bei blofser Auflösung in Weingeist

liche Angabe von Popoff zu berichtigen : die nämlich, dafs ich Homotoluylsäure aus Bibromhomotoluylsäure mit siedendem Wasser erhalten hätte. In meiner von Popoff citirten Abhandlung ist die Homotoluylsäure unter den Zersetzungsproducten der Bibromhomotoluylsäure durch siedendes Wasser nicht aufgeführt; sie kann begreiflicherweise gar nicht auf solche Weise entstehen.

*) Diese Annalen CXIII, 65.

**) Zeitschrift für Chemie 1865, 448.

ätherificirt wird, eben so leicht wird andererseits reiner Aether schon durch die Feuchtigkeit der Luft wieder sauer. Die Säure löst sich ferner in gewöhnlichem Aether, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w.

Reactionen. — Die Homotoluylsäurelösung reagirt deutlich sauer, sie treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus und bildet meist leicht krystallisirbare Salze. Die Lösung des Kalisalzes wird durch Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlormagnesium, salpetersaures Nickel und Kobalt und schwefelsaures Mangan *) nicht gefällt.

Salpetersaures Silber bildet einen käsigen Niederschlag, der sich beim Kochen auflöst und beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen wieder ausfällt. Schwefelsaures Zink erzeugt ebenfalls einen käsigen Niederschlag, der beim Kochen mit viel Wasser vollständig gelöst, aber beim Erkalten nicht wieder ausgeschieden wurde. Salpetersaures Kupfer bringt einen blaugrünen, flockigen, fast unlöslichen Niederschlag hervor. Mit Quecksilberchlorid entsteht eine flockige Fällung, die in der Siedehitze fast vollständig verschwindet. Eine Eisenchloridlösung wird isabellfarbig gefällt, und wenn ein Ueberschufs des homotoluylsauren Salzes zugesetzt wurde, so läfst sich im Filtrat kein Eisen nachweisen. Mit Chromchlorid erhält man einen hellgrünen flockigen Niederschlag, der beim Kochen graugrün wird. Mit essigsaurem Blei schlägt sich eine pflasterartige Masse nieder, die beim Erhitzen schmilzt und sich in viel kochendem Wasser löst.

Analyse der Homotoluylsäure :

Ueber Schwefelsäure getrocknete Substanz.	Kohlenstoff	Wasserstoff
I. 0,1455 Grm. gaben	71,17	6,70

*) Das durch Sättigen von Homotoluylsäure mit kohlensaurem Mangan dargestellte Salz ist vollkommen farblos, ohne jeden Stich ins Röthliche.

Ueber Schwefelsäure getrocknete Substanz.		Kohlenstoff	Wasserstoff	
II.	0,3566 Grm. gaben	71,28	6,76	
III.	0,1932 „ „	71,59	7,03	
IV.	0,2208 „ „	71,82	6,97	
V.	0,1283 „ „	71,86	6,82	
VI.	0,3215 „ „	71,88	6,95	
VII.	0,2674 „ „	71,93	6,80	
	Berechnet	72,00	6,66	für d. Formel $C_9H_{10}O_2$
	„	71,05	7,89	für d. Formel $C_9H_{12}O_2$.

Die Analysen wurden theils im Luft- und Sauerstoffstrom (I, III), theils mit chromsaurem Blei und saurem chromsaurem Kali (VI), die übrigen mit Kupferoxyd und am Ende im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Untersuchung der Salze und Ester. I. *Homotoluylsaures Silber.* — Es wurde zuerst durch Fällen von homotoluylsaurem Natrium mit salpetersaurem Silber und Umkrystallisiren des erhaltenen Niederschlags, später so dargestellt, dafs kohlensaures Silber mit Wasser und Homotoluylsäure bis zur Neutralisation gekocht wurde. Die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle wurden nochmals umkrystallisirt. Es sind farblose perlmutterglänzende Blättchen, die am Licht leicht etwas dunkeln.

Analyse

Ueber Schwefelsäure im Dunkeln getrocknete Substanz.		Kohlenstoff	Wasserstoff	Silber	
I.	0,4415 Grm. gaben	—	—	41,74	nach der ersten Methode dargestellt
II.	0,3893 „ „	—	—	41,80	
III.	0,3914 „ „	—	—	41,87	
IV.	0,2673 „ „	—	—	42,20	
V.	0,4785 „ „	41,96	3,83		
VI.	0,4380 „ „	41,79	3,77		
	Berechnet	42,02	3,50	42,02	f. d. Form. $C_9H_9AgO_2$
	„	41,70	4,24	41,70	„ „ „ $C_9H_{11}AgO_2$.

II. *Homotoluylsaures Baryum* wurde dargestellt durch Behandeln von kohlensaurem Baryum mit Homotoluylsäure

und Wasser und das erhaltene Salz durch Umkrystallisiren gereinigt. Es stellt breite, ziemlich leicht lösliche Nadeln dar.

Analyse : 0,3530 Grm. über Schwefelsäure vorher getrocknetes Salz verlor bei 120° 7,68 pC. Wasser. Der Rückstand von 0,3259 Grm. wurde mit Schwefelsäure geglüht und lieferte 31,44 pC. Baryum.

Die Formel $(C_9H_9O_2)_2Ba$ verlangt 31,49 pC.

Der Krystallwasserverlust entspricht der Formel $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2 H_2O$ welche verlangt 7,64 pC.

III. *Homotoluylsaures Kalium.* — Mit kohlensaurem Kalium dargestellt : breite, glänzende, sehr leicht lösliche Nadeln.

0,3088 Grm. vorher über Schwefelsäure getrocknet lieferten in schwefelsaurem Kalium 21,01 pC. Kalium ; die Formel $C_9H_9KO_2$ verlangt 20,79 pC.

IV. *Homotoluylsaures Calcium.* — Mit kohlensaurem Calcium dargestellt, durch Abdampfen krystallisirt. Breite, glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln ; über Schwefelsäure langsam abgedampft fast rechtwinkelige grofse Tafeln.

0,3513 Grm. vorher über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 125° 8,56 pC. Wasser.

0,3212 Grm. bei 125° getrocknet lieferten als schwefelsaures Salz 11,89 pC. Calcium.

Die Formel $(C_9H_9O_2)_2Ca$ verlangt 11,83 pC. Calcium und die Formel $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2 H_2O$ verlangt 9,6 pC. Wasser.

V. *Homotoluylsaures Blei.* — Durch Fällen von essigsaurem Blei mit homotoluylsaurem Kalium dargestellt und öfter umkrystallisirt bildet es feine verfilzte Nadeln, die in kochendem Wasser zuerst harzartig schmelzen und sich dann auflösen. Die Lösung trübt sich beim Erkalten, indem sich allmälig die feinen Nadeln absetzen. Die abgegossene Mutterlauge giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure bis zum letzten Tropfen solche Nadeln. Diese schmelzen nach vorhergegangener Erweichung bei ungefähr 79°. Einmal geschmolzen wird das Salz erst nach einigen Tagen wieder fest. Dafs auch das wasserfreie Salz schmilzt, geht daraus

hervor, dafs es nach dem Erhitzen bei 130° auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt noch lange Zeit flüssig bleibt.

0,3720 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° 3,4 pC. Wasser.

0,3594 Grm. des trockenen Salzes lieferten in schwefelsaurem Blei 40,64 pC. Blei.

Die Formel $(C_9H_9O_2)_2Pb$ verlangt 40,99 pC. Der Wassergehalt entspricht der Formel $(C_9H_9O_2)_2Pb + H_2O$, welche verlangt 3,44 pC. Wasser.

VI. *Homotoluylsaures Kupfer.* — Durch Fällen dargestellt bildet es ein blaugrünes Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich ist.

I. 0,4012 Grm. bei 130° getrocknet gaben beim Glühen und wiederholtem Befeuchten mit Salpetersäure als Kupferoxyd gewogen 17,55 pC. Cu.

II. 0,3359 Grm. bei 130° getrocknet gaben 17,21 pC. Cu.

Die Formel $(C_9H_9O_2)_2Cu$ verlangt 17,54 pC.

VII. *Homotoluolsaures Methyl* wurde dargestellt, indem in eine Lösung von gleichen Theilen Homotoluylsäure und Methylalkohol Salzsäuregas eingeleitet und am folgenden Tag der gebildete Aether mit Wasser abgeschieden wurde. Nach dem Waschen mit Kalkwasser und reinem Wasser wurde er mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Er ging bei 238 bis 239° (corrigirt) unter 756,5 MM. Druck über. Er stellt eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit dar, welche bei 0° ein spec. Gewicht von 1,0455, bei 49° ein solches von 1,0180 besitzt. Ausdehnungscoëfficient für 49° = 0,02701.

0,2428 Grm. Substanz lieferten bei der Analyse :

	gefunden	berechnet für die Formel $C_{10}H_{12}O_2$
Kohlenstoff	73,13	73,17
Wasserstoff	7,64	7,32.

VIII. *Homotoluylsaures Aethyl.* — In gleicher Weise dargestellt wie die Methylverbindung bildet es eine farblose,

stark lichtbrechende, ananasähnlich, aber zugleich betäubend riechende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 0° = 1,0343, bei 49° = 0,9925 gefunden wurde. Ausdehnungscoëfficient für 49° = 0,0421. Der corrigirte Siedepunkt liegt unter 759,5 MM. Druck bei 247 bis 249°.

Analysen:

	Angewandte Substanz.		Kohlenstoff	Wasserstoff	
I.	0,1345	Grm. gaben	73,50	8,22	
II.	0,1775	„ „	73,65	8,11	
III.	0,2780	„ „	73,78	8,16	
IV.	0,2825	„ „	73,85	8,05	
V.	0,2155	„ „	74,04	8,00	
		Berechnet	74,16	7,86	für d. Formel $C_{11}H_{14}O_2$
		„	73,33	8,88	„ „ „ $C_{11}H_{16}O_2$.

Die beiden ersten Analysen wurden im Luft- und Sauerstoffstrom, die anderen mit Kupferoxyd ausgeführt und im Sauerstoffstrom vollendet.

IX. *Homotoluylsaures Amyl.* — In eine Lösung von Homotoluylsäure in Amylalkohol von 132° Siedepunkt wurde Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24-stündigem Digeriren wurde mit Wasser abgeschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und die über 138° siedende Portion öfter fractionirt, bis zuletzt eine constant bei 291 bis 293° corrigirt unter 753,7 MM. Druck destillirende Fraction erhalten wurde. Der Amyläther zeigt einen sehr schwachen, aber eigenthümlich betäubenden Geruch. Sein specifisches Gewicht wurde bei 0° = 0,9807 und bei 49° = 0,9520 gefunden. Ausdehnungscoëfficient für 49° = 0,03015.

Die Analyse von 0,207 Grm. Substanz ergab 76,11 pC. Kohlenstoff und 9,23 pC. Wasserstoff.

Die Formel $C_{14}H_{20}O_2$ verlangt 76,36 pC. Kohlenstoff und 9,09 pC. Wasserstoff.

Aus den mitgetheilten Resultaten der Analysen der Homotoluylsäure selbst, sowie ihrer Salze und Ester geht

wohl als unzweifelhaft hervor, dafs die Zusammensetzung dieser Säure nur durch die Formel $C_9H_{10}O_2$ und nicht durch die $C_9H_{12}O_2$, welche ich anfangs für möglich hielt, ausgedrückt werden kann.

Zersetzung der Homotoluylsäure durch Chromsäure. — Ein Gemisch von 32 Theilen saurem chromsaurem Kali, 45 Th. Schwefelsäure und 90 Th. Wasser wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Homotoluylsäure ein. Es entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure und zeigt sich ein bittermandelölähnlicher Geruch. Nach einiger Zeit hört jedoch die Einwirkung auf und geht selbst beim Sieden der Flüssigkeit nur sehr langsam vorwärts.

Zuerst destilliren mit dem Wasser wenige Tropfen einer bittermandelölähnlich riechenden, in viel Wasser löslichen Flüssigkeit über, welche aber nur zum geringsten Theil mit saurem schwefligsaurem Natron verbunden werden kann. Während der ganzen Operation entwickelt sich viel Kohlensäure, welche in ammoniakalischem Chlorbaryum einen beträchtlichen Niederschlag erzeugt. Später geht mit den Wasserdämpfen in solcher Menge Benzoësäure über, dafs sie sich in dem Destillationsrohr krystallinisch ausscheidet. Wenn die Reaction träger wird, so kommt auch unzersetzte Homotoluylsäure. Zimmtsäure, deren Bildung man im ersten Stadium der Reaction hätte erwarten können, habe ich bei keiner Operation nachzuweisen vermocht.

Die bei der ersten kräftigen Reaction übergegangenen Krystalle wurden aus siedendem Wasser umkrystallisirt und zeigten dann alle äufseren Eigenschaften der Benzoësäure. Ihr Schmelzpunkt wurde zwischen 121 und 122° gefunden. Sie gaben über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse folgende Resultate :

0,1551 Grm. Substanz gaben 68,12 pC. Kohlenstoff und 5,4 pC. Wasserstoff. Benzoësäure verlangt 68,85 pC. Kohlenstoff und 4,9 pC. Wasserstoff.

Um eine gröfsere Menge des Anfangs auftretenden Oeles zu erhalten, verfuhr ich in der Weise, dafs ich eine gewisse Menge Homotoluylsäure mit etwa dem fünften Theil des zu ihrer vollständigen Oxydation erforderlichen Oxydationsgemisches behandelte. Wenn keine Oeltropfen mehr destillirten, so wurde das zweite Fünftel Oxydationsflüssigkeit zugesetzt, und so weiter, bis Alles verbraucht war. Trotzdem, dafs ich diesen Procefs zweimal wiederholte, bekam ich doch von der gewünschten Flüssigkeit nur eine so geringe Menge, dafs ich vor der Hand auf das genauere Studium ihrer Natur verzichten mufste. Da sich das Oel in viel Wasser auflöst, so wurden die wässerigen Destillate mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbad destillirt und zuletzt ein Kohlensäurestrom darüber geleitet. Das rückständige Oel wurde dann längere Zeit unter öfterem Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron in Berührung gelassen. Das unverbundene Oel hatte den Bittermandelölgeruch verloren und zeigte einen an Salbei erinnernden. Die wässerige Flüssigkeit schied auf Zusatz von kohlensaurem Natron Oeltröpfchen ab, die den characteristischen Bittermandelölgeruch besafsen.

Das salbeiähnlich riechende Oel wurde mehrmals mit saurer schwefligsaurer Natronlösung gewaschen und dann mit kohlensaurem Kali getrocknet und destillirt. Die Portion von der ersten Operation destillirte zwischen 160 und 200°. Bei Destillation der zweiten stieg das Thermometer nicht über 170°; beide Portionen waren übrigens so klein, dafs eine genaue Siedepunktsbestimmung nicht ausgeführt werden konnte. Sie wurden aber beide analysirt.

0,2495 Grm. der ersten Portion gaben 78,84 pC. Kohlenstoff und 7,78 pC. Wasserstoff.

0,1318 Grm. der zweiten Portion gaben 78,93 pC. Kohlenstoff und 7,89 pC. Wasserstoff.

Ich will es ganz unterlassen, Vermuthungen über die Natur dieses Körpers auszusprechen. Um Aufschlufs darüber zu bekommen müssen grofse Quantitäten von Homotoluylsäure geopfert werden, die mir im Augenblick nicht zu Gebote stehen; ich behalte mir daher vor, später weiteren Bericht zu erstatten.

Das für die Feststellung der Constitution der Homotoluylsäure wichtigste Resultat ist die Bildung der Benzoësäure, welche man durch folgende Gleichung versinnlichen kann :

$$C_9H_{10}O_2 + O_6 = C_7H_6O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Einwirkung der Basen in höherer Temperatur auf Homotoluylsäure. — Erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Th. Homotoluylsäure mit 4 Th. trockenem Kalkpulver, so destillirt eine gelbliche Flüssigkeit über, welche bei der Rectification keine Fraction von bestimmtem Siedepunkt liefert. Der erste Tropfen geht bei etwa 125° über, das Quecksilber steigt dann aber unaufhörlich bis über 280° hinaus. Der dann noch bleibende Rückstand ist dunkelgelb und dickflüssig, schwerer als Wasser.

Wendet man Kalkhydrat oder ein Gemenge von 2 Th. Kalkhydrat und 1 Th. Natronhydrat an, so erhält man zwar ebenfalls ein gelbgefärbtes Destillat, aber es läfst sich daraus eine Fraction trennen, welche zwischen 105 und 133°, und eine solche, welche zwischen 133 und 138° übergeht. Der Rest der Flüssigkeit zeigt das Verhalten wie im ersten Fall.

Die Menge von Destillat, welches bei 138° übergeht, ist verhältnifsmäfsig klein. Ich unterwarf die erste bis 133° destillirte Portion der Analyse und erhielt folgende Resultate :

Angewandte Substanz	Kohlenstoff	Wasserstoff
0,2967 Grm. gaben	91,25	8,98
C_8H_{10} verlangt	90,56	9,43
C_7H_8 verlangt	91,30	8,70.

Diese Zahlen stimmen mehr mit denen, welche Toluol, als mit denen, welche der Kohlenwasserstoff C_8H_{10} ($C_9H_{10}O_2$

minus CO_2) liefern sollte. Ich unterwarf defshalb die Fraction 105 bis 133° einer neuen Destillation. Von 105 bis 116° ging die gröfste Menge über, von 116 bis 133° nur wenige Tropfen, bei 138° war das Gefäfs trocken. Die letztere Fraction reichte nicht hin, um eine Analyse derselben auszuführen.

Um mir diese auffallende Erscheinung zu erklären stellte ich folgende Betrachtung an. Die Basen wirken auf die Homotoluylsäure zum Theil so ein, dafs sich erst ein Keton bildet von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{ccccccc} C_6 - & C - & C - & C - & C - & C - & C_6 \\ & & & \| & & & \\ H_5 & H_2 & H_2 & O & H_2 & H_2 & H_5 \end{array}$$

nach der Gleichung :

$$(C_9H_9O_2)_2Ca = C_{17}H_{18}O + CO_3Ca,$$

dieses wird nun durch einen anderen Theil der Base so zersetzt, dafs sich Homotoluylsäure zurückbildet und aufserdem Alphatoluylsäure d. i. Phenylessigsäure entsteht, ein Procefs, der ganz analog ist dem, welchen Gottlieb*) bei der Einwirkung von Kalikalk auf gewöhnliches Aceton beobachtete : Bildung von Essigsäure und Ameisensäure. Die Alphatoluylsäure kann nun Toluol liefern, sie kann aber aufserdem ein Keton bilden von der Zusammensetzung $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$, welches wieder umgewandelt werden kann in Alphatoluylsäure und Benzoësäure. Diese letztere kann dann direct oder durch Benzophenon**) hindurchgehend Benzol liefern. (Wahrscheinlich enthielt die Fraction 105 bis 116° etwas Benzol, denn der Siedepunkt des Toluols liegt bei 111°.)

---

*) Diese Annalen LII, 130.

**) Chancel giebt (diese Annalen LXXII, 280 und LXXX, 286) an, dafs Benzophenon durch Einwirkung von Kalikalk bei 260° in Benzoësäure und Benzol verwandelt werde.

Vielleicht besteht das dickflüssige gelbe Liquidum aus verschiedenen Ketonen. Durch saures schwefligsaures Natron wird nichts davon aufgenommen, aber ich werde suchen eine Trennung zu bewerkstelligen, wenn mir gröfsere Mengen zur Verfügung stehen.

Wenn die obige Betrachtung richtig war, so mufste es möglich sein, durch Erhitzen der Homotoluylsäure mit Alkalihydrat in einem gewissen Stadium der Zersetzung Benzoësäure zu bekommen. Ich erhitzte daher Homotoluylsäure mit ihrem vierfachen Gewicht Kalihydrat in einer Silberschale. Es entwickelte sich neben viel Gas ein aromatischer Geruch. Der Rückstand enthielt viel Kohlensäure und ein Gemisch von Säuren, welches in heifsem Wasser schmolz, aus dem sich aber durch Destillation mit Wasser eine Säure gewinnen liefs, die alle Eigenschaften der Benzoësäure zeigte. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 119°,5 gefunden. *Es hatte sich aber weder Essigsäure noch Ameisensäure gebildet.*

Für den Augenblick war ich mit diesem Resultat zufrieden, da es mir vor Allem den Beweis lieferte, dafs die Bildung von Benzol möglich ist, wenn man Homotoluylsäure mit Alkalihydraten erhitzt. Aus dem Umstande, dafs weder Essigsäure noch Ameisensäure gebildet wurde, läfst sich wohl ziemlich sicher der Schlufs ziehen, dafs in der That die oben angedeuteten Processe durchlaufen werden, und es ist somit auch das Auftreten des Toluols erklärlich. Vielleicht gelingt es mir, die Alphatoluylsäure aus dem erwähnten Säuregemisch abzuscheiden, oder bei einer neuen Schmelzung bei ihrer Bildung stehen zu bleiben.

Es bleibt mir noch übrig, meinem Assistenten, Herrn Dr. Bernh. Tollens, für die grofse Ausdauer zu danken, mit welcher er mich bei einem Theile dieser Arbeit, besonders bei der Untersuchung der Salze und Ester, unterstützt hat.

Ueber die relative Constitution der Zimmtsäure, Homotoluylsäure und der daraus entstehenden Kohlenwasserstoffe.

Wenn man die Constitution s. g. aromatischer Verbindungen zu besprechen hat, so mufs man sich vor Allem darüber erklären, in was man den Unterschied derselben von den s. g. Fettkörpern findet.

Nach dem Kohlenstoffverbindungsgesetz C_nA_{2n-2m}, welches ich früher in der Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1862, S. 27 und 1864, S. 29 Anm. 3 mitgetheilt habe, kann eine jede Anzahl von n Kohlenstoffatomen n + 1 Verbindungsstufen mit anderen Elementen bilden. Ist n = 1 so sind zwei Stufen möglich, CA_4 und CA_2, von denen die letztere da das Kohlenstoffatom IV -affin ist, II freie Affinitäten enthält.

Ist n gröfser als 1 so können verschiedene Fälle als möglich angenommen werden. Entweder sind alle Kohlenstoffaffinitäten gegenseitig und durch andere Elemente gesättigt, oder ein Theil derselben ist ungesättigt. (Die Zahl der gebundenen Affinitäten ist ebensowohl durch 2 theilbar, wie die Zahl der freien.)

Berücksichtigen wir für jetzt nur den ersten Fall, so können wir folgende Verhältnisse der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffaffinitäten als möglich voraussetzen :

	2 At. C	3 At. C	4 At. C	5 At. C	6 At. C
C_nA_{2n+2}	1/1 0/0	1/1 1/1 0/0	1/1 1/1 1/1 0/0	1/1 1/1 1/1 1/1 0/0	1/1 1/1 1/1 1/1 1/1 0/0
C_nA_{2n}	1/1 1/1	1/1 1/1 1/1	1/1 1/1 1/1 1/1	1/1 1/1 1/1 1/1 1/1	1/1 1/1 1/1 1/1 1/1 1/1
C_nA_{2n-2}	1/1 2/2	1/1 1/1 2/2	1/1 1/1 1/1 2/2	1/1 1/1 1/1 1/1 2/2	1/1 1/1 1/1 1/1 1/1 2/2
C_nA_{2n-4}		1/1 2/2 2/2	1/1 1/1 2/2 2/2	1/1 1/1 1/1 2/2 2/2	1/1 1/1 1/1 1/1 2/2 2/2
C_nA_{2n-6}			1/1 2/2 2/2 2/2	1/1 1/1 2/2 2/2 2/2	1/1 1/1 1/1 2/2 2/2 2/2
C_nA_{2n-8}				1/1 2/2 2/2 2/2 2/2	1/1 1/1 2/2 2/2 2/2 2/2
C_nA_{2n-10}					1/1 2/2 2/2 2/2 2/2 2/2 *)

*) Es ist einleuchtend, dafs in diesen Reihen ohne dafs die vorgesetzte Formel geändert wird zweimal 2/2 zu 3/3 und 1/1 werden

Welche von diesen Reihen repräsentiren nun die aromatischen und welche die Fettkörper? Kekulé hat zuerst in einem Aufsatz „über die Constitution der aromatischen Substanzen" (Bullet. soc. chim., neue Folge III, 98) den Versuch gemacht, diese Frage zu beantworten. Er stellt die Ansicht auf:

1) dafs in den Fettkörpern die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome durch die Reihe:

$^1/_1$; $^1/_1$; $^1/_1$; $^1/_1$ u. s. w.

2) dafs in den aromatischen Substanzen oder wenigstens in ihren Kernen die Bindung des Kohlenstoffs durch folgende Reihe ausgedrückt werden könne:

$^1/_1$; $^2/_2$; $^1/_1$; $^2/_2$ u. s. w.

3) dafs *allen aromatischen* Substanzen ein Kern C_6A_6 (worin A = 1 Affinität ist) (und in einigen wenigen Fällen C_6A_8) als Grundlage diene.

Man sieht leicht, dafs die der Grundlage C_6A_6 entsprechende Bindungsreihe:

$^1/_1$; $^2/_2$; $^1/_1$; $^2/_2$: $^1/_1$; $^2/_2$

mit der fünften oben für 6 Atome Kohlenstoff angegebenen Reihe insofern übereinstimmt, als hier wie dort dreimal Bindung $^2/_2$ und dreimal $^1/_1$ vorkommt.

Ob nun in der von Kekulé vorausgesetzten Grundlage C_6A_6 die Bindung $^2/_2$ nur mit $^1/_1$ abwechselt, oder ob irgend eine andere mögliche Reihenfolge darin enthalten ist, läfst sich nicht mit Sicherheit feststellen, aber die Gründe, welche

---

kann, ebenso zweimal $^1/_1$ zu $^2/_2$ und $^0/_0$, so zwar, dafs begreiflicherweise $^0/_0$ nie mehr als einmal in einer Verbindung vorkommen kann.

Z. B. die vierte Reihe von 6 Atomen Kohlenstoff kann statt $^1/_1$ $^1/_1$ $^1/_1$ $^1/_1$ $^2/_2$ $^2/_2$ auch sein $^1/_1$ $^1/_1$ $^2/_2$ $^2/_2$ $^2/_2$ $^0/_0$ oder

$$\begin{matrix} \overbrace{1\;1\;1\;1}\;0\;0\;\overbrace{1\;1\;1\;1}\;0\;\overbrace{2\;2}\;0\;1 \\ 1\;0\;0\;\underbrace{1\;1\;1\;1}\;0\;0\;\underbrace{1\;1\;2}\;\underbrace{2\;1\;1} \end{matrix} \quad \text{kann werden} \quad \begin{matrix} \overbrace{1\;1\;1\;1}\;0\;0\;\overbrace{1\;1\;2}\;\overbrace{2\;2}\;0\;0 \\ 0\;0\;0\;\underbrace{1\;1\;1\;1}\;0\;\underbrace{2\;2}\;\underbrace{2\;1\;1} \end{matrix}$$

Kekulé zur *Annahme der Abwechslung* von $^2/_2$ mit $^1/_1$ bestimmt haben, sind so einleuchtend, dafs man sie als die wahrscheinlichste anerkennen darf. Es lassen sich mit seiner Annahme die allermeisten bis jetzt erkannten aromatischen Verbindungen auseinandersetzen, und ich werde sie auch bei meinen unten folgenden Betrachtungen über die Constitution der in der Ueberschrift genannten Körper benutzen.

Die neuen Thatsachen, welche Carius auf der Naturforscherversammlung in Hannover*) mitgetheilt hat : die Existenz einer Säure $\mathrm{C_6H_4O_2}$, welche schon verschiedene Chemiker**) vermuthet haben, und die Bildung eines Kohlenwasserstoffs daraus von der Zusammensetzung $\mathrm{C_5H_4}$, lassen sich aber nicht mit *der* Annahme von Kekulé in Einklang bringen, nach welcher die aus nicht weniger als 6 Atomen Kohlenstoff bestehende, nach obigem Symmetriegesetz zusammengefügte Gruppe, die Grundlage *aller aromatischen* Substanzen darstellen soll.

Entweder mufs Kekulé die angeführten Körper trotz ihrer Aehnlichkeit mit den anerkannten aromatischen für aufserhalb der Grenze dieser letzteren liegende, d. h. für unaromatische erklären, oder er mufs zugestehen, dafs es für aromatische Substanzen auch noch andere Grundlagen mit weniger Kohlenstoff geben kann, als die von ihm als einzig möglich betrachtete C_6A_6.

Der ursprünglich nichts weniger als einen *wissenschaftlichen* Begriff einschliefsende Ausdruck *aromatisch* wurde zuerst für eine kleine Anzahl in der Natur vorkommender Substanzen gebraucht, welche aromatisch riechen und

---

*) Tagblatt S. 81.

**) Church, diese Annalen CXX, 336; Warren de la Rue und Müller daselbst CXX, 336; Fröhde, Journ. pract. Chem. LXXX, 344.

schmecken. Dafs bis heute hauptsächlich diese wenigen Substanzen selbst und mit ihnen in näherer Beziehung stehende Körper Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen sind, und dafs diese der gröfsten Mehrzahl nach solche Verbindungen darstellen, in welchen sich die Grundlage C_6A_6 annehmen läfst, scheint mir rein zufällig zu sein. Keinesfalls erblicke ich darin einen genügenden Grund, die aromatischen Körper in der Weise abzugrenzen, dafs man sagt : nur solche Substanzen können aromatische sein, welche mindestens 6 Atome Kohlenstoff enthalten und auf der Grundlage C_6A_6 aufgebaut sind. Man kann höchstens nur behaupten, die bis jetzt *genauer* untersuchten s. g. aromatischen Substanzen lassen sich auf die Grundlage C_6A_6 zurückführen oder auf derselben aufbauen.

Wenn man dem Ausdruck „aromatisch" eine wissenschaftliche Bedeutung geben will, so wird man alle die Körper darunter begreifen müssen, welche das in *chemischer* Beziehung Characteristische der, früher so genannten, aromatischen Verbindungen an sich tragen.

Fafst man Kekulé's Grundlage etwas näher ins Auge, so erkennt man bald, dafs das Characteristische derselben nicht sowohl in der *Anzahl von 6 Atomen* Kohlenstoff zu liegen scheint, sondern darin, dafs die vorhandenen Kohlenstoffatome eben so vielmal mit Bindung $^2/_2$ als mit Bindung $^1/_1$ vereinigt sind. Benutzen wir die Erfahrungen, welche wir bei der Grundlage C_6A_6 bis jetzt gemacht haben, richtig, so können wir dieselben unstreitig zunächst dahin verallgemeinern, dafs wir sagen, alle Kohlenstoffverbindungen von der Formel $C_{2n}A_{2n}$, in welchen gleich viel Bindung $^2/_2$ wie $^1/_1$ in der Reihenfolge $^2/_2$, $^1/_1$ vorkommt, können als Grundlagen aromatischer Verbindungen auftreten.

Es dünkt mir nach allen bis jetzt bekannt gewordenen Wahrnehmungen über sein Verhalten sehr wahrscheinlich,

1) *dafs das Acetylen die erste*) oder niedrigste Verbindung der Art ist**)*,

2) *dafs aus ihm durch sogenannte Polymerisirung* C_4H_4 *und* C_6H_6 *entstehen können.*

C=C	C=C—C=C	C=C—C=C—C=C
| |	| | | |	| | | | | |
H H	H H H H	H H H H H H
Acetylen	Diacetylen	Triacetylen (Benzol).

Ich erinnere in letzterer Beziehung an die von Berthelot gemachte Beobachtung, dafs Weingeistdampf durch glühende Röhren geleitet Acetylen, Benzol und Naphtalin liefert. [C_4H_4***) ist vielleicht noch nicht neben den beiden ersteren entdeckt worden, weil es durch Eintritt an die

---

*) Nicht allein die erste aromatische Grundlage, sondern überhaupt die erste Kohlenwasserstoffverbindung (ja man kann sagen die erste und die letzte) scheint das Acetylen zu sein. Es kann nach Berthelot durch Einwirkung von 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Kohlenstoff gebildet werden.

**) Es ist nicht unmöglich, dafs die Stearolsäure von Overbeck (Zeitschr. f. Chemie 1865, 510) Acetylen ist, in welchem 1 At. Wasserstoff durch COOH, das andere durch $C_{16}H_{31}$ substituirt ist.

***) Wenn auch der Kohlenwasserstoff C_4H_4 selbst bis jetzt nicht bekannt ist, so glaube ich doch, dafs wir Verbindungen besitzen, in welchen er als Grundlage angenommen werden kann. Fröhde hat vor einiger Zeit im Journ. f. pract. Chem. LXXX, 344 unter dem Namen *Collinsäure* eine neue, angeblich mit der Benzoësäure homologe Säure von der Zusammensetzung $C_8H_4O_2$ beschrieben, von der ich glaube, dafs sie auf den Kohlenwasserstoff C_4H_4 zurückführbar ist und die Zusammensetzung $C_6H_6O_2$ besitzt. Sie würde zu C_4H_4 in derselben Beziehung stehen, wie Toluylsäure oder Alphatoluylsäure zu Benzol. Fröhde hat nämlich bei den Analysen mehrerer Salze der Collinsäure für die Zusammensetzung $C_8H_4O_2$ den Kohlenstoff zu niedrig und den Wasserstoff zu hoch gefunden.

Stelle von 2 Wasserstoffatomen im Benzol Naphtalin*) bildet, oder weil man seine Existenz nicht vorausgesetzt hat.) Ich mache ferner darauf aufmerksam, dafs Berthelot durch Einwirkung von Chlorzink auf Acetylen in höherer Temperatur eine Masse erhalten hat, die durch ihre Eigenschaften an Gastheer erinnerte.

Ich halte es auf der anderen Seite für eben so wahrscheinlich, dafs Verbindungen von der Grundlage C_6A_6 in solche von der Grundlage C_4A_4 und solche von der Grundlage C_2A_2 zurückgeführt werden können.

Ich will zugeben, dafs die von C_6H_6 ableitbaren Verbindungen „aromatischer" sind, als die von C_4H_4 und diese wieder „aromatischer" sein werden, als die von C_2H_2 abstammenden, das würde aber nicht hindern, die Bezeichnung aromatische Substanzen auf *alle* die oben characterisirten Verbindungen $C_{2n}A_{2n}$ und deren Derivate auszudehnen, *zumal da sie nicht in die Fettkörper eingereiht werden können.* Auf diese Art würden wir aromatische Grundlagen von der Formel C_nA_{2n-2}, C_nA_{2n-4}, C_nA_{2n-6} u. s. w. annehmen können.

Wenn die Säure, welche Church, Warren de la Rue und Müller und Carius unter den Händen hatten, in der That $C_6H_4O_2$ zusammengesetzt ist, so ist sie zwar als eine aromatische Substanz anzusprechen, aber sie ist nicht,

---

*) Das Naphtalin kann man sich zusammengesetzt denken:

```
H  H        H  H
|  |        |  |
C=C—C=C—C=C
└     |  |     ┘
   H—C  C—H
     ||  ||
   H—C—C—H
```

Es wäre freilich auch denkbar, dafs in dem Kohlenwasserstoff C_8H_8 an die Stelle von 1 At. Wasserstoff eine Affinität Kohlenstoff getreten wäre, welche im Acetylen mit Wasserstoff verbunden ist.

wie man annehmen zu müssen glaubte, homolog mit der Benzoësäure. Es müfste vielmehr entweder der Kohlenwasserstoff C_5H_4, welchen Carius bereits dargestellt hat, als ihre Grundlage angesehen werden, und dieser wäre zusammengesetzt

$$\begin{array}{ccccc} \overset{\ulcorner}{C} = & C = & C - & C = & \overset{\urcorner}{C} \\ | & & | & | & | \\ H & & H & H & H \end{array}$$

Die Bindungsweise des Kohlenstoffs entspräche also folgender Reihe :

$$^2/_2\ ^2/_2\ ^1/_1\ ^2/_2\ ^1/_1$$

oder es müfste angenommen werden, dafs sowohl in der Säure, als in dem Kohlenwasserstoff *ein* Kohlenstoffatom zwei freie Affinitäten darbietet und der Kohlenwasserstoff C_4H_4 als Grundlage dient, oder man müfste es für möglich halten, dafs der Kohlenwasserstoff C_4H_2 nach der Bindungsreihe

$$^2/_2\ ^2/_2\ ^2/_2\ ^1/_1$$

die Grundlage bildete, indem darin 1 At. Wasserstoff durch CH_3 ersetzt wäre, um den Kohlenwasserstoff C_5H_4, dafs auch der zweite Wasserstoff durch COOH substituirt wäre, um die Säure $C_6H_4O_2$ zu bilden.

Wäre die erste, nach der Entstehungsweise der Säure aus Benzol*) jedenfalls wahrscheinlichste Annahme richtig,

---

*) Carius hat die Meinung geäufsert, dafs die Bildung des Kohlenwasserstoffs C_5H_4 gegen Kekulé's Vorstellung über die Constitution des Benzols als einer geschlossenen Atomkette zu sprechen scheine. Das ist nicht der Fall, wohl aber spricht sie gegen die Annahme Kekulé's, dafs mindestens 6 Atome Kohlenstoff nothwendig seien, um einem Körper den Namen aromatische Substanz zu verdienen. Indem ich die Bildung der Säure $C_6H_4O_2$ aus dem Benzol *trotz* seiner *geschlossenen* Atomkette für möglich halte, gebe ich zugleich zu, dafs aus den Verbindungen, welche das Benzol als Grundlage enthalten, oder aus ihm selbst, nicht blofs, wie ich oben schon angenommen habe, Körper, welche C_4H_4 oder C_2H_2 als Grundlage besitzen, sondern auch solche erzeugt werden können, in welchen Kohlenwasserstoffe mit unpaarer Anzahl von Kohlenstoffatomen anzunehmen sind.

so ginge daraus hervor, *dafs auch Kohlenwasserstoffe mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen als Grundlagen aromatischer Substanzen fungiren können, es folgte weiter daraus, dafs die abwechselnde Bindung $^2/_2$; $^1/_1$ nicht nothwendiges Erfordernifs für die aromatischen Grundlagen ist.*

Man könnte hiernach vielleicht ganz allgemein sagen : Alle Kohlenwasserstoffe, in welchen mindestens eben so oft, oder öfter Bindung $^2/_2$ als $^1/_1$ vorkommt, können als aromatische *Grundlagen* fungiren.

Wir hätten dann nicht mehr blofs

C_2H_2, C_4H_4, C_6H_6 (C_8H_8) u. s. w. oder allgemein $C_{2n}H_{2n}$,

sondern auch

C_3H_2, C_4H_2, C_5H_4, C_5H_2, C_6H_4, C_6H_2 (C_7H_6, C_7H_4, C_7H_2 u. s. w.)

als mögliche Grundlagen anzunehmen.

Wenn man nun auch noch

$^2/_2$ $^1/_1$ $^2/_2$ $^1/_1$ $^2/_2$ $^0/_0$

als einen Kohlenstoffkern gelten läfst, der als aromatische Grundlage auftreten kann, wie es Kekulé für Chinon, Chloranil u. s. w. zugiebt, so kommen wir schliefslich zu der äufsersten Consequenz, dafs alle diejenigen Körper zu den aromatischen zu rechnen sind, in welchen überhaupt ein einzigesmal Bindung $^2/_2$ vorkommt, dagegen alle die den Fettkörpern zuzuzählen sind, in welchen n mal Bindung $^1/_1$ oder n — 1 mal Bindung $^1/_1$ und einmal $^0/_0$ vorkommt.

Es ergiebt sich daraus eigentlich, wie es mir scheint, dafs man mit der Unterscheidung der Kohlenstoffverbindungen in Fettkörper und aromatische Körper nicht ausreicht. Ich glaube, dafs man die rationellste Classification der Kohlenstoffverbindungen auf das Gesetz

$$C_nA_{2n-2m}$$

gründet, indem man für jede Anzahl von Kohlenstoffatomen m nach einander sein läfst — 1, 0, + 1 .... n — 1. Man hat dann für jede Anzahl von Kohlenstoffatomen eine höchste und eine niedrigste Sättigungsreihe und zwischen diesen n — 1 Stufenreihen *). Man kommt dann nicht mehr in Verlegenheit, ob man einen Körper in die Fettreihe oder die aromatische Reihe zu stellen hat, wie z. B. bei der Benzoleïnsäure von M. Hermann (diese Annalen CXXXII, 75), die wahrscheinlich den Kohlenwasserstoff C_4H_6 zur Grundlage hat mit folgender Bindungsweise :

$^{2}/_{2}\ ^{1}/_{1}\ ^{2}/_{2}\ ^{0}/_{0}$

2 Wasserstoffatome sind durch 2 CH_3 und 1 At. Wasserstoff durch COOH ersetzt = $C_7H_{10}O_2$.

Ich habe mit diesen Auseinandersetzungen zeigen wollen, dafs man den aromatischen Substanzen entweder ein gröfseres Feld anweisen mufs wie Kekulé, oder dafs man noch besser thut, wenn man den Namen aromatische Substanzen gar nicht mehr als *wissenschaftliche* Bezeichnung gelten läfst. Ferner habe ich aber auch zugestanden, dafs ich die Vorstellung Kekulé's über die Constitution des Benzols und der von diesem Chemiker ausschliefslich aromatische Substanzen genannten Kohlenstoffverbindungen für die wahrscheinlichste halte (und ich werde dieselbe deshalb auch ohne Bedenken bei meinen nun folgenden Betrachtungen über die Constitution der in der Ueberschrift genannten Körper benutzen). Letzteren habe ich damit zeigen wollen, dafs die Bildung der Säure $C_6H_4O_2$ und des Kohlenwasserstoffs C_5H_4 eben so wenig wie die

*) Es ist klar, dafs die Formel C_nA_{2n-2m} bei einem bestimmten Werth für n und einem bestimmten Werth für m doch verschiedene unter einander metamere Kohlenwasserstoffe u. s. w. ausdrücken kann. Die mögliche Zahl von Metameren wird um so gröfser werden, je mehr der Werth von n steigt.

Bildung der Benzoleïnsäure der Annahme einer geschlossenen Atomkette in dem Benzol im Wege steht. Im ersten Falle öffnet sich die Atomkette und schliefst sich wieder an einem anderen Punkte, im zweiten Falle bleibt sie geöffnet, indem sich die beiden an einer Seite auseinandergerissenen Kohlenstoffatome je mit 2 Wasserstoffatomen sättigen, oder mit anderen Worten ausgedrückt, indem zweimal an die Stelle von II Affinitäten Kohlenstoff 2 Atome Wasserstoff eintreten.

Constitution der Zimmtsäure. — Die einzigen Anhaltspunkte, welche uns für die Entscheidung der Frage nach der Constitution der Zimmtsäure zu Gebote stehen, sind ihre Bildungsweisen und Zersetzungsweisen; denn die Zimmtsäure ist bis jetzt das einzige Glied der Reihe $C_nH_{2n-11}O$, OH.

Die Bildungsweise der Zimmtsäure nach Harnitz-Harnitzky *) könnte es als möglich erscheinen lassen, dafs dieselbe Benzoësäure wäre, in welcher 1 Atom Wasserstoff in C_6H_5 ersetzt ist durch C_2H_3; in ganz gleicher Weise liefse sich die Bildungsweise desselben nach Bertagnini **) auffassen.

Einer solchen Annahme widerspricht aber von vornherein die Erfahrung, dafs die Zimmtsäure bei der Oxydation zuerst Bittermandelöl und dann Benzoësure, aber *keine* Terephtalsäure liefert. Gerade aus diesem Umstand ergiebt sich, dafs die Zimmtsäure ein Benzol ist, in welchem nur 1 Wasserstoffatom durch eine Kohlenstoffaffinität substituirt ist.

Es ist demnach nur noch zu entscheiden zwischen folgenden Gruppirungen :

---

*) Diese Annalen CXI, 194.

**) Daselbst C, 125.

I	II	III	IV	V	VI
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
|	|	|	|	|	|
C—COOH	CH	—CH	CH	C=	CH_2
‖	‖	|	/\	|	|
CH_2	CH	—CH	=CHCOOH	CH_2	C=
	|	|		|	|
	COOH	COOH		COOH	COOH.

In allen diesen Gruppirungen haben wir den Kohlenstoffkern C_7 der Benzoësäure. Nun belehrt uns aber eine Beobachtung von Chiozza*), dafs sich bei der Behandlung der Zimmtsäure mit schmelzendem Kalihydrat nicht Benzoësäure und Verbindungen mit 1 Atom Kohlenstoff, sondern Benzoësäure und Essigsäure bilden. Es mufs also jedenfalls neben dem Kohlenstoffkern der Benzoësäure auch noch der der Essigsäure C_2 angenommen werden. Man sieht leicht, dafs der letztere in der Gruppirung I und IV nicht neben dem ersteren vorhanden ist. Diese werden also auszuschliefsen sein.

Bedenkt man nun ferner, dafs bei der Oxydation der Zimmtsäure immer zuerst Bittermandelöl auftritt, so ist auch die Gruppirung V nicht mehr sehr wahrscheinlich, wenn man nicht annehmen will, dafs bei der Wirkung der Oxydationsmittel zunächst Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird, was immerhin nicht unmöglich ist. In diesem Falle könnte den beiden freien Kohlenstoffaffinitäten Sauerstoff und der einen mit CH_2COOH verbundenen 1 At. Wasserstoff zugeführt werden. Für den Augenblick wollen wir aber diese Möglichkeit aufser Acht lassen. Es blieben dann noch drei Gruppirungen II, III und VI übrig, zwischen denen zu wählen ist. II setzt keine freien Affinitäten voraus. III enthält zwei Kohlenstoffatome mit je einer freien Affinität, VI nimmt in 1 Kohlenstoffatom 2 freie Affinitäten an.

---

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIX, 439.

III ist ziemlich unwahrscheinlich, weil wir bis jetzt keine Verbindung kennen, in welcher 1 At. Kohlenstoff eine einzelne freie Affinität darbietet. Mit der Gruppirung II läfst sich am Einfachsten die Bildung von Bittermandelöl erklären : Die zwei Affinitäten Kohlenstoff werden geradezu durch zwei Affinitäten Sauerstoff substituirt. Ich halte II für den wahrscheinlichsten Ausdruck der relativen Constitution der Zimmtsäure. Man könnte sie als Essigsäure ansehen, in welcher 2 At. Wasserstoff durch Benzylen C_7H_6 vertreten sind, und sie wird sich voraussichtlich auch durch Einwirkung von Chlorobenzol ($C_7H_6Cl_2$) auf Dinatriumessigäther erzeugen lassen. Frankland und Duppa haben (diese Annalen CXXXVI, 28) neben einer anderen Formel die folgende aufgestellt, welche mit meiner Annahme zusammenfällt :

$$C_2\begin{cases} H \\ C_7H_6'' \\ O \\ OH \end{cases}.$$

Immerhin ist aber die Gruppirung VI noch nicht unbedingt ausgeschlossen, obwohl weit weniger wahrscheinlich, als II, weil die Möglichkeit der Existenz von zwei freien Affinitäten in 1 Atom Kohlenstoff nicht weggeleugnet werden kann *).

Kohlenwasserstoff der Zimmtsäure. — Unter gewissen Bedingungen liefert bekanntlich die Zimmtsäure einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_8H_8. Ob derselbe chemisch-identisch ist mit dem, welcher als Styrol in dem flüssigen Styrax vorkommt, ist noch eine offene Frage. Man

*) Jedenfalls besteht die Bildung der Zimmtsäure nach Harnitz-Harnitzky und nach Bertagnini nicht in einer einfachen Auswechselung von Bestandtheilen der aufeinander reagirenden Substanzen, sondern es müssen noch weitere Umsetzungen erfolgen, um die Zimmtsäure zu construiren.

mufs annehmen, dafs der als Cinnamen bezeichnete Kohlenwasserstoff C_8H_8 aus der Zimmtsäure in der Weise entsteht, dafs 1 Atom Wasserstoff an die Stelle der 1 Affinität Kohlenstoff von COOH eintritt; denn es bildet sich aufser Cinnamen CO_2. (Ich sehe für den Augenblick ab von dem gleichzeitig beobachteten Benzol, das unstreitig von Benzoësäure herrührt, die durch Einwirkung des Alkalihydrats auf Zimmtsäure gebildet wurde.) Ist die Zimmtsäure nun nach der Gruppirung II construirt, dann ist die einfachste Gruppirung der Cinnamenbestandtheile :

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

, vielleicht Phenyläthylen oder Vinylbenzol oder Acetenbenzol *).

Die Bildung des Bittermandelöls bei der Oxydation ist dann eben so leicht erklärlich, wie bei der Zimmtsäure selbst. Cinnamenbromür $C_8H_8Br_2$ könnte dann sein :

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Br \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHBr_2 \end{array}$$

und Monobromcinnamen :

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CHBr \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CBr \\ \| \\ CH_2. \end{array}$$

Homotoluylsäure. — Da diese Säure mit so grofser Leichtigkeit durch Zutritt von 2 Wasserstoffatomen zur Zimmtsäure gebildet wird, so ist wohl anzunehmen, dafs sie auch auf sehr einfache Weise aus dieser entsteht. Die folgende Gruppirung entspricht unstreitig der einfachsten Bildungsweise :

---

*) Das Cinnamen resp. Styrol ist hiernach nicht Tetraacetylen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Dieselbe ist congruent mit der, welche man annehmen könnte, wenn die Zimmtsäure nach der oben aufgestellten Gruppirung VI aufgebaut wäre.

Kohlenwasserstoff der Homotoluylsäure. — Durch Austritt von CO_2 aus der Homotoluylsäure kann sich, wenn die Zersetzung der Regel nach verläuft, der Kohlenwasserstoff C_8H_{10} bilden. Die entsprechende Gruppirung seiner Bestandtheile wäre die folgende :

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Nach der Bezeichnungsweise von Tollens und Fittig *Aethylphenyl*, nach der von Kekulé *Aethylbenzol*.

Nomenclatur. — Ich habe der Säure $C_9H_{10}O_2$ aus der Zimmtsäure früher vorläufig den Namen Homotoluylsäure gegeben. Ich liefs es zweifelhaft, ob sie der Toluylsäure oder Alphatoluylsäure homolog sei, hielt es aber für am Wahrscheinlichsten, dafs sie in die Reihe der Homologen der letzteren gehöre. Heute kann man mit ziemlicher Bestimmtheit behaupten, dafs die Homotoluylsäure nicht mit der gewöhnlichen Toluylsäure, sondern mit der Alphatoluylsäure homolog ist, dafs man sie also am Richtigsten Homoalphatoluylsäure nennte, sofern man die Homologie im gewöhnlichen Sinne auffafst.

Wenn man die der Benzoësäure empirisch homolog zusammengesetzten Säuren etwas genauer betrachtet, so findet man, dafs sie in verschiedener Weise mit ihr homolog sein können. Die Ansichten darüber, ob die Toluylsäure oder die Alphatoluylsäure der Benzoësäure homolog sei, sind zur Zeit noch getheilt. In der That ist aber jede in einer bestimmten Weise homolog mit ihr, und man könnte sie dem-

gemäfs beide als Homobenzoësäure bezeichnen. Wollte man nun eine derartige Nomenclatur consequent durchführen, so würde man in eine mafslose Verwirrung gerathen. Es ist defshalb jedenfalls rathsam, nach anderen Principien zu bezeichnen. Man könnte wie in der Fettsäurereihe den Namen Methyl-, Aethyl-, Propyl- u. s. w. Ameisensäure entsprechende einführen und dann die Homotoluylsäure als Alphatolylameisensäure bezeichnen. Aber auch mit einer solchen Benennungsweise würde man am Ende um griechische Buchstaben in Verlegenheit kommen; entschieden spricht aber das dagegen, dafs man nicht im Gedächtnifs zu behalten im Stande ist, was für eine Zusammensetzungsweise dem vorgesetzten Buchstaben entspricht. Eine ähnliche, wenn auch nicht so bedeutende Schwierigkeit würde noch vorhanden sein, wenn man die Homotoluylsäure Benzylessigsäure benennen wollte. Am Leichtesten durchführbar scheint mir die Bezeichnungsweise zu sein, bei welcher die Säuren zunächst als Phenylfettsäuren erscheinen, bei welcher dann ferner noch angegeben ist, ob eins oder mehrere, und welche Alkoholradicale der Fettreihe in das Phenyl eingetreten sind. Hiernach müfste die Homotoluylsäure Phenylpropionsäure genannt werden. Die den Säuren entsprechenden Kohlenwasserstoffe würden dann am Einfachsten als Benzol bezeichnet, in welchem eins oder mehrere Alkoholradicale eine entsprechende Anzahl von Wasserstoffatomen substituirt haben *). Der Kohlenwasserstoff der Homotoluylsäure wäre hiernach Aethylbenzol. Kekulé scheint auch einer solchen Nomenclatur der Säuren und Kohlenwasserstoffe den

*) Wenn wir einfache Namen für die Säureradicale $C_nH_{2n}O_2$ — H besäfsen, so würde es natürlich consequenter sein, auch die Säuren als Benzol zu bezeichnen, in welches diese Säureradicale und entsprechenden Falls noch Alkoholradicale eingetreten wären.

Vorzug zu geben; denn er sagt a. a. O. S. 106 : „Man könnte sagen, die Toluylsäure ist Methylphenylameisensäure, die Alphatoluylsäure im Gegentheil Phenylessigsäure.“ Die verschiedenen Kohlenwasserstoffe bezeichnet er als alkylsubstituirte Benzine.

Wollte man die Kohlenwasserstoffe ganz consequent nach dem Princip der Benennung der Säuren bezeichnen und aufserdem daran zweifeln, dafs z. B. das Aethyl-Benzol aus Aethyljodür und Phenylbromür mit Natrium identisch ist mit dem Kohlenwasserstoff aus der Homotoluylsäure, so müfste man den letzteren Phenyläthylhydrür und den ersteren Aethylophenyl nennen. Der Kohlenwasserstoff aus der Toluylsäure würde dann heifsen müssen Methylphenylhydrür, der aus Alphatoluylsäure Phenylmethylhydrür und der aus Phenylbromür und Methyljodür mit Natrium Methylophenyl.

Vor der Hand sind aber die Thatsachen nicht dazu angethan, eine solche Unterscheidung als nothwendig erscheinen zu lassen.

Um die Vortheile einer Nomenclatur, bei welcher die verschiedenen Arten der Homologie deutlich hervortreten, anschaulich zu machen, will ich hier eine Zusammenstellung der theoretisch möglichen Säuren von dem Kohlenstoffgehalt C_7 bis inclusive C_{11} nebst den daraus abstammenden Kohlenwasserstoffen nach der in Rede stehenden Benennungsweise folgen lassen.

	Säuren :	*Kohlenwasserstoffe* :	
$C_7H_6O_2$	**Phenylameisensäure**	**Benzol (Phenylhydrür)**	C_6H_6
$C_8H_8O_2$	Phenylessigsäure	**Methylbenzol (Phenylmethylhydrür)**	C_7H_8
	Methylphenylameisensäure	**Methylbenzol (Methylphenylhydrür)**	
$C_9H_{10}O_2$	**Phenylpropionsäure**	**Aethylbenzol (Phenyläthylhydrür)**	C_8H_{10}
	Methylphenylessigsäure	Dimethylbenzol (Methylphenylmethylhydrür)	
	Aethylphenylameisensäure	Aethylbenzol (Aethylphenylhydrür)	
	Dimethylphenylameisensäure	**Dimethylbenzol (Dimethylphenylhydrür)**	
$C_{10}H_{12}O_2$	**Phenylbuttersäure**	**Propylbenzol (Phenylpropylhydrür)**	C_9H_{10}
	Methylphenylpropionsäure	Methyläthylbenzol (Methylphenyläthylhydrür)	
	Aethylphenylessigsäure	Methyläthylbenzol (Aethylphenylmethylhydrür)	
	Propylphenylameisensäure	Propylbenzol (Propylphenylhydrür)	
	Dimethylphenylessigsäure	Trimethylbenzol (Dimethylphenylmethylhydrür)	
	Aethylmethylphenylameisensäure	Methyläthylbenzol (Aethylmethylphenylhydrür)	
	Trimethylphenylameisensäure	**Trimethylbenzol (Trimethylphenylhydrür)**	
$C_{11}H_{14}O_2$	**Phenylvaleriansäure**	**Butylbenzol (Phenylbutylhydrür)**	$C_{10}H_{14}$
	Methylphenylbuttersäure	Methylpropylbenzol (Methylphenylpropylhydrür)	
	Aethylphenylpropionsäure	Diäthylbenzol (Aethylphenyläthylhydrür)	
	Propylphenylessigsäure	Methylpropylbenzol (Propylphenylmethylhydrür)	
	Butylphenylameisensäure	Butylbenzol (Butylphenylhydrür)	
	Dimethylphenylpropionsäure	Dimethyläthylbenzol (Dimethylphenyläthylhydrür)	
	Trimethylphenylessigsäure	Tetramethylbenzol (Trimethylphenylmethylhydrür)	
	Tetramethylphenylameisensäure	Tetramethylbenzol (Tetramethylphenylhydrür)	
	Methyläthylphenylessigsäure	Dimethyläthylbenzol (Methyläthylphenylmethylhydrür)	
	Diäthylphenylameisensäure	Diäthylbenzol (Diäthylphenylhydrür)	
	Methylpropylphenylameisensäure *)	Methylpropylbenzol (Methylpropylphenylhydrür).	

*) Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dafs die Zahlen, welche die Anzahl möglicher Säuren der 5 verschiedenen empirischen Formeln ausdrücken, eine arithmetische Reihe zweiten Ranges bilden; denn man hat:

	1	2	4	7	11
Erste Differenz	1	2	3	4	
Zweite Differenz	1	1	1.		

Man sieht in diesen beiden Reihen verschiedene Arten von Homologie zu Tag treten :

A. Bei den Säuren : 1) Homologie durch Zunahme von CH_2 in der sauren Seitenkette, z. B. Phenyl-Ameisensäure, -Essigsäure, -Propionsäure u. s. w.

2) Homologie in einer alkoholischen Seitenkette, z. B. Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- u. s. w. Phenylameisensäure.

3) Homologie durch Eintritt von 1, 2, 3 u. s. w. Methyl, z. B. Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- u. s. w. Phenylameisensäure *).

Bei einem Unterschied von C_2H_4 können zwei von diesen, bei einem Unterschied von C_3H_6 alle drei Homologieen neben einander vorhanden sein.

B. Bei den Kohlenwasserstoffen können natürlich nur die beiden letzteren Arten von Homologie wie bei den Säuren vorkommen.

Es kann freilich auch sowohl bei den Säuren, wie bei den Kohlenwasserstoffen eine homologe Reihe gedacht werden, indem die alkoholischen Seitenketten nach einander um CH_2 zunehmen. Z. B. Trimethylbenzol kann Aethyldimethylbenzol, Diäthylmethylbenzol Triäthylbenzol werden.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dafs man viele von den Säuren wird künstlich darstellen können, wenn man von den Aethern der Halogensubstitutionsproducte der betreffenden einfacheren aromatischen oder der resp. Fettsäuren ausgeht und die Jodüre der Alkoholradicale mit Natrium darauf ein-

---

*) Man könnte demnach die Benzoësäure als erstes Glied von drei verschiedenen homologen Reihen betrachten. Wenn man will kann man sagen, alle Säuren von empirisch homologer Zusammensetznng mit der Benzoësäure sind in der That homolog mit ihr, nur in verschiedener Weise.

wirken läfst. Es ist sogar denkbar, dafs die Pseudoalkoholradicale eintreten könnten, die ich bei der obigen Zusammenstellung nicht berücksichtigt habe. In diesem Falle würde sich natürlich die Anzahl der Säuren und Kohlenwasserstoffe erheblich vermehren. Es wird von höchstem Interesse sein zu ermitteln, welche Regelmäfsigkeiten sich in der Veränderung physikalischer Eigenschaften bei den verschiedenen Arten von Homologie ausbilden.

Ueber die Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand auf Azodinaphtyldiamin;

von *W. H. Perkin* *).

Dafs das Azodinaphtyldiamin bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand entfärbt wird, wurde vor einiger Zeit in einem Aufsatz von Prof. Church und mir **) erwähnt. Ich habe seitdem die Producte dieser Einwirkung vollständig untersucht und theile im Folgenden die von mir erhaltenen Resultate mit.

Wird eine gesättigte alkoholische Lösung von Azodinaphtyldiamin mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gemischt, so nimmt sie (in Folge der Bildung des Salzes $C_{20}H_{15}N_3$, 2 HCl) eine schöne violette Farbe an. Wird diese Lösung mit gekörntem Zinn digerirt, so geht die Farbe in ein blasses Röthlichgelb über. Die Lösung wird dann von

*) Journ. of the Chem. Soc. [2] III, 173.

**) Diese Annalen CXXIX, 114. *D. R.*

dem ungelösten Zinn abgegossen und der überschüssige Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird, nach Verdünnung mit Wasser, mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis kein Schwefelzinn mehr ausgeschieden wird. Dann wird filtrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Diese Operation ist so rasch als möglich vorzunehmen, da sonst beträchtlich viel von dem Product durch Oxydation verloren geht. Der zur Trockne gebrachte Rückstand wird durch Lösen in einer kleinen Menge siedenden Wassers gereinigt, und dem Filtrat zur Begünstigung der Krystallisation concentrirte Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Bei 24stündigem Stehen erstarrt es fast durch die Ausscheidung von Krystallen. Das krystallisirte Product läfst man auf einem Filter abtropfen, wascht es dann 1- oder 2mal mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, in welcher es fast unlöslich ist, und trocknet es. Die Untersuchung der Mutterlauge von diesem Product wird weiter unten mitgetheilt.

Das getrocknete Product besteht, wie ich gefunden habe, aus den chlorwasserstoffsauren Salzen von zwei Basen, deren eine Naphtylamin ist und die andere eine neue, mit Naphtendiamin [Azonaphtylamin *)] isomere Base. Das chlorwasserstoffsaure Salz der letzteren Base wird von dem der ersteren durch Digeriren mit wasserfreiem Alkohol getrennt, in welchem es sehr schwierig löslich ist. Doch läfst das Naphtylaminsalz auch eine beträchtliche Menge des neuen Productes von dem Alkohol gelöst werden, und es lohnt sich der Mühe, die bei der Reinigung des letzteren erhaltenen alkoholischen

*) Da jetzt der sonst als Naphtalin bezeichnete Kohlenwasserstoff als Naphtalen benannt wird, ist ein neuer Name für das Radical $C_{10}H_6$ nöthig. Ich schlage vor, es als *Naphten* zu bezeichnen. Die Base $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6{}''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ ist dann als Naphtendiamin zu benennen.

Lösungen zur Trockne einzudampfen, und wiederum erst mit kaltem und dann mit siedendem Alkohol auszuziehen, da man auf diese Art noch mehr von der neuen Substanz erhält.

Bei meinen Versuchen hegte ich zuerst Zweifel, ob das in Alkohol lösliche chlorwasserstoffsaure Salz wirklich ein Naphtylaminsalz sei, und obgleich ich durch Destillation mit Alkali eine Base mit allen Eigenschaften des Naphtylamins erhielt, schien mir doch dieses Resultat auf einer Zersetzung zu beruhen; aber bei Prüfung mit salpetrigsaurem Kali wurde die auf der Bildung von Azodinaphtyldiamin beruhende characteristische scharlachrothe Färbung erhalten, und die bei der Untersuchung des Platindoppelsalzes sich ergebenden Resultate liefsen hierüber keinen Zweifel mehr. Ein Theil dieses Productes wurde mit Kali destillirt, und die übergegangene Base wieder in das chlorwasserstoffsaure Salz verwandelt; dieses ergab bei dem Verbrennen mit chromsaurem Blei 66,62 pC. C und 5,83 pC. H, entsprechend der Formel $C_{10}H_{10}NCl$, nach welcher sich 66,85 pC. C und 5,57 pC. H berechnen.

Das rohe chlorwasserstoffsaure Salz der neuen Base, wie es nach Beseitigung des überschüssigen Naphtylaminsalzes mittelst wasserfreien Alkohols erhalten wird, mufs noch wiederholt mit neuen Mengen dieses Lösungsmittels digerirt werden, da es noch chlorwasserstoffsaures Naphtylamin enthält, welches ihm sehr hartnäckig anhängt. Es wird dann getrocknet und aus Wasser umkrystallisirt. Aus diesem Salz wird die neue Base abgeschieden, für welche ich die Benennung *Naphtyldiamin* vorschlage.

Naphtyldiamin. — Diese Base ist dadurch merkwürdig, wie sie sich rasch oxydirt; in der That verändert sie sich bei Einwirkung der atmosphärischen Luft so rasch, dafs bei Behandlung eines ihrer Salze mit Alkali, so dafs die Base frei wird, in wenigen Minuten eine dunkelgrüne schmutzige

Masse entsteht. Doch ist die Base eine schöne krystallinische Substanz; wird zu einer gesättigten Lösung ihres chlorwasserstoffsauren Salzes Kali oder Ammoniak gesetzt, so wird sie zuerst trübe, aber in wenigen Minuten erfüllt sich das Gefäfs mit schönen glitzernden Blättchen der Base.

Bei der Destillation in einer Retorte schwärzt sich das Naphtyldiamin bevor es die Vorlage erreicht; doch läfst es sich in einem Wasserstoffstrom mit nur wenig Veränderung überdestilliren. Eine gewisse Menge dieser Base wurde durch Destillation des schwefelsauren Salzes mit Kali in einer Wasserstoffatmosphäre dargestellt und dann auch in einem Wasserstoffstrom rectificirt, wobei die ersten Portionen für die Analyse besonders aufgefangen wurden. Auf diese Art wurde das Naphtyldiamin als ein blafsgelbes, beim Erkalten sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrendes Oel erhalten; im ganz reinen Zustand ist es ohne Zweifel farblos. Sein Geruch ist dem des Naphtylamins etwas ähnlich. Es ergab bei der Analyse der Formel $C_{10}H_{10}N_2$ entsprechende Zahlen :

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	75,94	76,56
H_{10}	10	6,32	6,85
N_2	28	17,74	—
	158	100,00.	

Diese Base ist ein gut characterisirtes Diamin. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sie siedet erst bei sehr hoher Temperatur, wie ich glaube oberhalb der einem Quecksilberthermometer gesteckten Grenze.

Chlorwasserstoffsaures Naphtyldiamin. — Die Darstellung dieses Salzes ist bereits angegeben worden. Es ist sehr schwierig ganz rein zu erhalten, da es kleine Mengen chlorwasserstoffsaures Naphtylamin mit grofser Hartnäckigkeit zurückhält, was die Erzielung genauer analytischer Resultate

erschwert; denn da das Naphtylamin ein Monamin und die neue Base ein Diamin ist, läfst die Beimischung einer kleinen Menge des chlorwasserstoffsauren Salzes der ersteren Base den Procentgehalt an Chlor beträchtlich kleiner und zugleich den an Kohlenstoff und Wasserstoff höher ausfallen. Bei 100° getrocknete Präparate ergaben der Formel $C_{10}H_{10}N_2$, 2 HCl nahe entsprechende Zahlen :

	Berechnet		Gefunden			
C_{10}	120	51,95	52,14	52,32	52,31	—
H_{12}	12	5,20	5,54	5,45	5,68	—
N_2	28	12,12	—	—	—	—
Cl_2	71	30,73	—	—	—	29,92
	231	100,00.				

Dieses Salz ist mäfsig löslich in Wasser und krystallisirt aus der siedend bereiteten Lösung in kleinen Tafeln. Es wird aus seinen wässerigen Lösungen auf Zusatz von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure fast vollständig ausgefällt. In Alkohol ist es fast unlöslich. Im reinen Zustand ist es weifs, aber in Folge von Oxydation zeigt es meistens eine gelbgraue Farbe. Seine Lösungen schmecken brennend. Mit Platinchlorid und Goldchlorid giebt dieses Salz schmutziggrüne Niederschläge, offenbar Oxydationsproducte.

Schwefelsaures Naphtyldiamin. — Dieses Salz wird am Besten erhalten durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer siedenden gesättigten Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes, wo nach wenigen Augenblicken das neue Salz — manchmal in langen, von Einem Mittelpunkt ausgehenden Nadeln — auszukrystallisiren beginnt. Es wird auf einem Filter bis zur Beseitigung der Säure gewaschen, oder umkrystallisirt. Das Salz bildet meistens ein weifses, manchmal ein blafsbraunes krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist; bei dem Umkrystallisiren kann es, in Folge von Oxydation, verunreinigt werden. Die Färbung

läfst sich manchmal durch Waschen mit Aether verringern. Es ist unlöslich in Alkohol. Bei 100⁰ getrocknet ergab es die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2, H_2SO_4$:

	Berechnet		Gefunden				
C_{10}	120	46,87	46,80	46,84	—	—	—
H_{12}	12	4,69	4,75	4,95	—	—	—
N_2	28	10,94	—	—	11,06	—	—
SO_4	96	37,50	—	—	—	37,4	37,8
	256	100,00.					

Dieses Salz löst sich in rauchender Schwefelsäure und bildet bei gelindem Erwärmen eine schwierig lösliche Sulfosäure, welche Substanz noch nicht analysirt wurde.

Salpetersaures Naphtyldiamin wird am Besten erhalten durch Kochen äquivalenter Mengen einer Lösung von salpetersaurem Strontian und schwefelsaurem Naphtyldiamin, und Verdunstenlassen des Filtrats im leeren Raum über Schwefelsäure. So dargestellt bildet es eine warzig-krystallinische Masse, die beim Stehen an feuchter Luft sich rasch schwärzt.

Oxalsaures Naphtyldiamin krystallisirt in kleinen Büscheln.

Eine alkoholische Lösung von Naphtyldiamin giebt bei dem Vermischen mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag, welcher sich sofort unter Ausscheidung von metallischem Silber zu einer dunkelgrünen Masse umwandelt. — Mit Quecksilberchlorid giebt das Naphtyldiamin einen gelblichen Niederschlag, welcher beim Trocknen, selbst unter der Glocke der Luftpumpe, sich rasch zersetzt und grün färbt.

Wird eine alkoholische Lösung von Naphtyldiamin mit Schwefelkohlenstoff gemischt, so entwickelt sich allmälig Schwefelwasserstoff und im Verlauf einer Woche scheiden sich kleine dunkelgefärbte Krystalle aus, welche unter der Lupe Durchsichtigkeit und granatrothe Färbung zeigen; sie sind fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, welchen

Flüssigkeiten sie nur eine blafsgelbe Färbung mittheilen. Diese Lösungen zeigen starke Fluorescenz, und noch stärkere nach Zusatz eines Tropfens Chlorwasserstoffsäure, wobei die Flüssigkeit sich röthlich färbt. Die Fluorescenz erinnert an langsam ausgefälltes Gold. — Die Mutterlaugen von dieser Substanz geben bei langsamem Verdunsten glänzende farblose Tafeln eines zweiten Körpers.

Die characteristischste Eigenschaft des Naphtyldiamins ist sein Verhalten zu oxydirenden Agentien. Wird zu einer Lösung eines seiner Salze eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Kali, Eisenchlorid, zweifach-chromsaurem Kali oder Ferridcyankalium gesetzt, so tritt, selbst in sehr verdünnten Lösungen, augenblicklich eine schöne grüne Färbung auf, und in mäfsig concentrirten Lösungen bildet sich ein schöner grüner flockiger Niederschlag. Diese Reaction ist so empfindlich, dafs selbst nach Zusatz weniger Tropfen der Lösung des chlorwasserstoffsauren Naphtyldiamins zu einer Pinte Wasser bei Behandlung der Flüssigkeit mit Ferridcyankalium dieselbe sich blafsgrün färbt. Ich habe nicht versucht, die Zusammensetzung dieser grünen Substanz festzustellen; Ammoniak verändert die Farbe derselben in Dunkelviolett und Chlorwasserstoffsäure in Bräunlichroth; bei der trockenen Destillation der Substanz für sich oder mit Kali wird wieder Naphtyldiamin erhalten. — Die Bildung dieses grünen Productes durch oxydirende Agentien läfst sehr gut das Naphtyldiamin von dem damit isomeren Naphtendiamin unterscheiden, da das letztere unter denselben Umständen nur eine purpurbraune oder kastanienbraune Färbung giebt, je nach der Menge der anwesenden Säuren.

Die Mutterlaugen von dem oben besprochenen auskrystallisirten Gemenge der chlorwasserstoffsauren Salze von Naphtylamin und Naphtyldiamin enthalten aufser einer geringen

Menge dieser beiden Basen auch Ammoniak und eine Nitrilbase. Zur Abscheidung der letzteren destillirte ich die Mutterlaugen mit überschüssigem Aetzkali, bis alle leichter flüchtigen Basen übergegangen waren, wobei das Uebergehende in einer, verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Vorlage aufgefangen wurde. Der Inhalt der Vorlage wurde dann zur Trockne eingedampft, und der Rückstand zur Abscheidung von Chlorammonium mit wasserfreiem Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne eingedampft und das Rückständige zur Zerstörung etwa darin enthaltenen Naphtylamins oder Naphtyldiamins mit rauchender Salpetersäure behandelt. Es wurde dann abermals mit Kali destillirt, und das Uebergehende wie vorher in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, dann zur Trockne gebracht, wiederum zur Abscheidung einer weiteren Menge Chlorammonium mit Alkohol behandelt und die Lösung abermals eingedampft. Das so erhaltene syrupartige Product wurde in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt; zuerst schied sich etwas Ammoniumplatinchlorid aus, aber bei vorsichtigem Verdunstenlassen der davon getrennten Flüssigkeit über Schwefelsäure wurde ein schön krystallisirtes Salz erhalten, das mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet einen, nahezu der Formel des Pyridin-Platindoppelsalzes entsprechenden Platingehalt ergab (gefunden 35,02, berechnet 34,6 pC. Platin). Bei der Wichtigkeit des Nachweises, dafs dieses Salz wirklich das Platindoppelsalz des Pyridins ist, liefs ich eine gewisse Menge desselben mit Wasser zwei Tage lang sieden. Auf diese Art erhielt ich das characteristische s. g. zweifach-chlorwasserstoffsaure Platinpyridin als einen schwefelgelben Niederschlag, der mit siedendem Wasser gut ausgewaschen und dann bei 100° getrocknet wurde; Präparate von zwei verschiedenen Darstel-

lungen ergaben der Formel C_5H_5N, Pt, Cl_2 entsprechende Zahlen :

	Berechnet		Gefunden			
C_5	60	24,12	23,94	24,01	—	—
H_5	5	2,01	2,18	2,28	—	—
N	14	5,64	—	—	—	—
Pt	98,7	39,68	—	—	39,37	39,49
Cl_2	71	28,55	—	—	—	—
	248,7	100,00.				

Ich glaube, dafs diefs das erste Beispiel der Bildung einer Nitrilbase aus dieser Klasse auf andere Weise, als durch trockene Destillation, ist.

Die Bildung von zwei in diesem Aufsatz beschriebenen Basen bietet einiges Interesse. Ich meine das Naphtyldiamin und das Pyridin. Die Base, aus welcher diese Substanzen entstehen, das Azodinaphtyldiamin, hat, wie früher gezeigt wurde, die Constitution $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\\N'''\\H\end{matrix}\right\}N_2$; jedenfalls ist früher nachgewiesen worden, dafs das Azodinaphtyldiamin aus 2 Aeq. Naphtylamin entsteht, welche zusammengehalten werden durch dreiatomigen Stickstoff, der zwei At. Wasserstoff in dem einen und ein At. Wasserstoff in dem anderen Naphtylamin-Molecul ersetzt, so dafs nur noch 1 At. ersetzbaren Wasserstoffs übrig bleibt. Wir sahen, dafs dieser Körper bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand unter anderen von mir genannten Basen auch Naphtyldiamin liefert. Nun ist nicht anzunehmen, dafs Wasserstoff im Entstehungszustand Wasserstoff aus einem Radical austreten lasse; also auch nicht, dafs die neue Base ein Radical mit weniger Wasserstoff, als der Formel $C_{10}H_7$ entspricht, in sich enthalte, und diese Base kann somit nicht dieselbe Constitution wie

das Naphtylendiamin haben, welches $C_{10}H_6$ enthält. Wir betrachten allgemein $C_{10}H_7$ als einatomig, aber ein einatomiges Radical kann nicht zwei Aequivalente Ammoniak zusammenhalten und ein Diamin, wie diese neue Base, entstehen lassen. Betrachten wir das Naphtalen und die von ihm sich ableitenden Körper, so finden wir, dafs es sich entweder mit 2 oder mit 4 Aeq. Chlor oder Brom vereinigt und sich damit als 2- oder 4atomig zu erkennen giebt, je nachdem das Reagens im Ueberschufs einwirkt oder nicht; da nun das Naphtyl 1 At. Wasserstoff weniger als das Naphtalen enthält, wird es sich nicht nur 1-, sondern auch 3- oder 5atomig verhalten können, und diese Betrachtungsweise darf wohl um so mehr als eine zulässige erscheinen, da wir C_3H_5 im Allylamin und Allylalkohol als ein 1atomiges und im Glycerin als ein 3atomiges Radical functioniren sehen. Ich halte hiernach die Annahme für gerechtfertigt, die neue Base enthalte $C_{10}H_7$ als dreiatomiges Radical, so dafs ihre Constitution durch $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7{}'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$ auszudrücken wäre, während die des Naphtendiamins $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6{}''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ ist. Gerade auf Grund dieser Betrachtungen habe ich sie als Naphtyldiamin bezeichnet. Ihre Entstehung läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Azodinaphtyldiamin}}{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\\N'''\\H\end{matrix}\right\}N_2} + 2H_2 = \underset{\text{Naphtyldiamin}}{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7{}'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2} + \underset{\text{Naphtylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N}$$

Die Bildung des Pyridins bietet ein erhebliches Interesse; allerdings bildet es sich nur in kleinen Mengen, aber es entsteht jedesmal. Hier haben wir eine Base mit nur C_5, entstehend aus einer Base, welche kein Radical mit weniger als C_{10} enthält. Hätte sie sich unter dem Einflufs starker

oxydirender Agentien gebildet, so läge Nichts Ueberraschendes vor, da Kohlenstoff hier in der Form von Kohlensäure austreten könnte; aber hier bildet sich das Pyridin bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, bei der Siedetemperatur des Alkohols. Es könnte hiernach scheinen, dafs das Naphtyl sich mit 3 Aeq. Wasserstoff vereinigt und dann zu 2 Aeq. C_5H_5 — des im Pyridin angenommenen Radicals — gespalten habe. Es ist wohl hervorzuheben, dafs die Formel des Pyridins gerade die Hälfte von der des Naphtyldiamins ist; diese Betrachtung veranlafste mich zur Anstellung verschiedener Versuche, die Möglichkeit der Spaltung der letztern Base in die erstere zu prüfen; aber bisher haben diese Versuche noch keinen Erfolg gehabt.

Ich habe auch einige Versuche angestellt über die Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand auf das von Griefs erhaltene, dem Azodinaphtyldiamin in der Phenylreihe correspondirende Product. Es ergab sich, dafs hierbei Substanzen entstehen, welche den in diesem Aufsatz beschriebenen ähnlich sind; ich fand auch, dafs bei der Reduction des Nitronaphtalens, Dinitronaphtalens, Nitrobenzols und Dinitrobenzols mittelst Wasserstoffs im Entstehungszustand kleine Mengen von Nitrilbasen gebildet werden.

Vorlesungsversuche.

1. *Siliciumwasserstoffgas.*

Um die Selbstentzündlichkeit dieses Gases zu zeigen, braucht man nur die Masse, die das Siliciummagnesium enthält, in einem offenen Glase in mäfsig starke Salzsäure zu werfen. Hat man gröfsere Mengen der Masse zur Verfügung,

so kann man das Gas in einer mit einer Hahnfassung versehenen Glocke über Wasser aufsammeln und durch eine an den Hahn befestigte Gasröhre ausströmen, oder, damit sich Ringe von Kieselsäure bilden, in einzelnen Blasen durch Wasser aufsteigen lassen, wie ich es Bd. CVII, S. 112 dieser Annalen beschrieben habe. Vermittelst des Tafel IV, Figur 1 skizzirten Apparates kann man aber auch kleine Mengen des Gases aufsammeln und seine Eigenschaften zeigen. Die Flasche *a*, von 400 bis 500 Cubikcentimeter Inhalt, wird mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser ganz angefüllt, so dafs auch die Kugel *b* an der Hahnröhre mit Wasser gefüllt ist. Dann wird die zerriebene Masse in die Flasche geschüttet und das Rohr *c* so eingesetzt, dafs keine Luftblase bleibt. Das untere Ende desselben ist verengt und umgebogen, damit durch dieses kein Gas entweichen kann. Durch dieses Rohr *c* wird nun, am Besten mittelst einer langen, bis in sein Ende reichenden Eingufsröhre, concentrirte Salzsäure zu der Masse fliefsen gelassen, mit der Vorsicht, dafs nicht Luft mit eindringt, die eine gefährliche Explosion veranlassen könnte. Es ist leicht, durch Neigen der Flasche das Wasser aus der Hahnkugel ausfliefsen und diese mit Gas sich füllen zu lassen. Diese Kugel dient nur zur Zurückhaltung von etwa sich bildendem Schaum. Das Rohr *c* mufs ungefähr den Inhalt der Flasche fassen, es hat darum die kugelförmigen Erweiterungen. Reicht es dazu nicht aus, so ist es leicht, vermittelst einer Pipette die emporgedrückte Flüssigkeit so weit zu entleeren, dafs sie nicht überläuft. Auch könnte man an den obersten geraden Theil eine kurze Abflufsröhre anlöthen. Die vermittelst einer kurzen Caoutchoucröhre auf den kleinen Hahn befestigte Brennspitze besteht aus einer kurzen, möglichst engen Glasröhre.

Die Darstellung der Masse, die das Siliciummagnesium enthält, gelingt nicht immer. Sie mifslingt besonders dann,

wenn man, nachdem die Einwirkung des Natriums erfolgt ist, nachher zu starkes Feuer giebt. Die Hitze, die man bei der Darstellung von Magnesium anzuwenden hat, scheint auch hier gerade die richtige zu sein. Die a. a. O. angegebene Menge Fluorkieselkalium scheint zu grofs zu sein. Zur Entwickelung des Gases nimmt man nur die schwarzen, mit kleinen metallischen Blättchen erfüllten Stücke. Sie werden nur gröblich zerstofsen. Zu feines Pulver bewirkt die Bildung von zu viel Schaum.

2. *Liquide schweflige Säure.*

Die starke Abkühlung, die bei der Verdunstung der condensirten schwefligen Säure entsteht, kann, ohne dafs man dem Einathmen des Gases ausgesetzt ist, vermittelst des Tafel IV, Figur 2 in ungefähr $^1/_4$ der natürlichen Gröfse abgebildeten, ganz aus Glas bestehenden Apparates gezeigt werden. Die Haupttheile daran, die freilich nur von einem so ausgezeichneten Künstler, wie Herr Geifsler ist, zu Stande gebracht werden können, sind die beiden, aus Glas verfertigten Hähne *a a*. Sie sind Röhren, an einer Seite durchbohrt, wie Figur 3 zeigt, so dafs ihre Communication mit dem Behälter durch Drehung in der Fassung hergestellt oder abgeschlossen werden kann. Sie müssen natürlicherweise höchst sorgfältig eingeschliffen und schwach mit Fett bestrichen sein. Vielleicht könnten auch Hähne von Messing angewandt werden.

Zur Füllung mit liquider Säure wird der Apparat mit einem Gemenge von Schnee und Kochsalz umgeben und durch einen der Hähne getrocknetes schwefligsaures Gas hineingeleitet, bis ungefähr $^2/_3$ des Behälters *c* mit liquider Säure gefüllt sind, die man darin nach Schliefsung der Hähne beliebig lange aufbewahren kann. Um die Verdunstung zu zeigen, bringt man den Apparat vermittelst eines Halters in

senkrechte Stellung, befestigt an die Mündung eines jeden Hahns mittelst eines Caoutchoucrohrs eine rechtwinkelig gebogene Gasröhre, deren längeren Schenkel man ungefähr 12 Zoll tief in einen Cylinder mit Wasser tauchen läfst. und öffnet dann allmälig die beiden Hähne. Die gasförmig werdende Säure wird vollständig vom Wasser absorbirt, während der noch liquide Theil sich so stark abkühlt, dafs der Behälter *c* die Luftfeuchtigkeit auf sich condensirt und sich nach und nach mit einer Rinde von Eis umgiebt. Zur Verdunstung nur der Hälfte des Inhalts ist eine ganze Stunde erforderlich, man mufs also den Versuch gleich zu Anfang der Vorlesung in Gang setzen.

Uebrigens kann man ihn auch, wenn auch nicht so bequem, mit einem einfacheren Apparat zeigen. Man macht an einer etwa 12 Zoll langen und $^1/_2$ Zoll weiten, unten zugeschmolzenen Glasröhre am oberen Ende eine Verengerung, wie Fig. 4, und füllt sie, in einer Kältemischung stehend, durch Einleiten von getrocknetem Gas bis etwa zu $^2/_3$ mit liquider Säure. Dann schmilzt man, die Röhre noch in der Kältemischung haltend, die verengte Stelle zu, so dafs man eine lange und dünne Spitze behält. An diese wird vermittelst eines Caoutchoucrohrs eine rechtwinkelige, in Wasser zu tauchende Gasröhre sicher schliefsend befestigt. Nachdem man den Apparat in eine nicht ganz horizontale Stellung gebracht hat, bricht man mit einer stumpfen Zange die Spitze in dem Caoutchoucrohr ab. *W.*

Ueber die Darstellung der Phtalsäure und der Chloroxynaphtalinsäure im Grofsen; von *P.* und *E. Depouilly* *).

In seiner grofsen, 1832 bis 1845 veröffentlichten Arbeit über die Derivate des Naphtalins hat Laurent angegeben, welche complicirten Resultate die mehr oder weniger lang andauernde Einwirkung des Chlors auf das Naphtalin ergiebt. Er erhielt ein Gemenge mehrerer Körper, unter anderen :

Naphtalinchlorür	$C_{20}H_8, Cl_2$;
Naphtalinbichlorür	$C_{20}H_8, Cl_4$;
Chloronaphtalinbichlorür	$C_{20}H_7Cl, Cl_4$.

Er isolirte diese verschiedenen Chlorverbindungen durch Waschen und Krystallisationen aus Aether, und abermalige Behandlung der flüssigen Chlorverbindungen mit Chlor während drei Tagen; er führte dann neue Scheidungen und Krystallisationen aus und schliefslich mechanische Trennung der Krystalle durch Auslesen.

Wiederholt man diese Versuche, so bleibt oft das Chloronaphtalinbichlorür, welches nur in geringer Menge vorhanden ist, in den ätherischen Mutterlaugen mit den öligen Chlorverbindungen gelöst.

Durch Behandlung des Naphtalinbichlorürs mit siedender Salpetersäure erhielt Laurent eine neue Säure, die Phtalsäure $C_{16}H_6O_8$. Das Chloronaphtalinbichlorür gab ihm bei gleicher Behandlung Phtalsäure und ein Product von butterartiger Consistenz, aus welchem er mittelst Aether und Alkohol einen krystallisirten Körper auszog, das Chloroxynaphtylchlorür $C_{20}H_4Cl_2O_4$, welches durch alkoholische Kalilösung zu Chloroxynaphtalinsäure $C_{20}H_5ClO_6$ umgewandelt wird, gemäfs der Gleichung :

$$C_{20}H_4Cl_2O_4 + 2\,KO = C_{20}H_4ClKO_6 + KCl.$$

*) Bulletin de la Société chimique de Paris, 1865, IV, 10.

Die Salze der Chloroxynaphtalinsäure zeigen verschiedene, sehr schöne Färbungen; aber die sehr geringen Mengen, die nach Laurent's Verfahren erhalten wurden, erlaubten nicht, Anwendungen derselben aufzusuchen.

Wir behandeln das Naphtalin, in der Kälte, mit chlorsauren Alkalien und Salzsäure. Dieses Mittel, Chlor auf das Naphtalin einwirken zu lassen, führt zu unerwarteten Resultaten. Man kann rasch, und in Einer Operation, eine grofse Menge Chlor dem Naphtalin zutreten lassen und eine grofse Menge von Naphtalinbichlorür und Chloronaphtalinbichlorür neben einer sehr geringen Menge Naphtalinchlorür $C_{20}H_8, Cl_2$ erhalten. Letzteres, und andere ölartige Chlorverbindungen, kann man durch Abpressen und Anwendung von Lösungsmitteln beseitigen.

Das Gemenge von Naphtalinbichlorür und Chloronaphtalinbichlorür wird mit Salpetersäure im Wasserbad behandelt. Diese langsame Einwirkung erlaubt, eine gröfsere Menge Chloroxynaphtylchlorür zu erhalten; eine heftigere Einwirkung würde diese Chlorverbindung zu Phtalsäure umwandeln.

Bei dieser gemäfsigten und gleichzeitigen Einwirkung der Salpetersäure auf die beiden Bichlorüre wird das Naphtalinbichlorür zu Phtalsäure und der gröfsere Theil des Chloronaphtalinbichlorürs zu Chloroxynaphtylchlorür umgewandelt. Es scheidet sich ein Gemenge ab, aus welchem man die Phtalsäure mittelst siedenden Wassers auszieht; man läfst sie krystallisiren und wandelt sie in der früher *) von uns angegebenen Weise zu Benzoësäure um. Der in Wasser unlösliche Theil wird mit Aetzalkalien in wässerigen Lösungen behandelt; das Chloroxynaphtylchlorür wird zu chloroxynaphtalinsaurem Alkali umgewandelt und als solches aufgelöst; die Lösung wird von dem Rückstande getrennt und

*) Vgl. diese Annalen Supplementbd. IV, 128.

nach dem Neutralisiren dieser Lösung mit einer Mineralsäure scheidet sich die Chloroxynaphtalinsäure in noch unreinem Zustande aus. Um sie zu reinigen behandelt man ihr neutrales Natronsalz mit so viel Alaun, dafs ein verunreinigender brauner Farbstoff ausgefällt wird; die filtrirte Flüssigkeit scheidet auf Zusatz einer Mineralsäure die Chloroxynaphtalinsäure als ein hellgelbes Krystallpulver aus.

Die Chloroxynaphtalinsäure ist strohgelb, krystallinisch. Sie sublimirt zu schönen Nadeln. Sie ist wenig löslich in kaltem, löslicher in siedendem Wasser; sie ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie gelöst und durch Wasser aus dieser Lösung wieder unverändert abgeschieden. Sie ist eine verhältnifsmäfsig starke Säure, welche die essigsauren Alkalien zersetzt. Sie verbindet sich mit unorganischen und organischen Basen zu verschieden gefärbten Salzen. Das Kali-, das Natron- und das Ammoniaksalz sind leichtlöslich in Wasser, weniger löslich in überschüssigem Alkali, löslicher bei Gegenwart von Essigsäure; sie sind dunkelroth und ihre Lösung ist blutroth. Das Kalksalz scheidet sich aus einer siedenden Lösung in goldgelben seideartigen Krystallen aus, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. Das Barytsalz ist wenig löslich und schön orangefarben. Das Thonerdesalz ist dunkel-krapproth; das mittelst eines Eisenoxydulsalzes erhaltene Eisensalz ist ein aus Kügelchen bestehender fast schwarzer Niederschlag. Das Kupfersalz ist lebhaft roth; das Bleisalz capucinerfarben, das Nickel- und das Kobaltsalz granatfarben, das Quecksilbersalz lebhaft roth. Das Anilinsalz ist schön roth; das Rosanilinsalz ist grün, in Wasser löslich und theilt demselben eine schöne kirschrothe Färbung mit.

Die Salze, welche die Chloroxynaphtalinsäure mit den Metalloxyden und den organischen Basen bildet, sind in der

Malerei, der Zeugdruckerei und der Färberei anwendbar. Die Chloroxynaphtalinsäure färbt die nicht gebeizte Wolle intensiv roth; mit anderen Farbstoffen gemischt giebt sie verschiedene Schattirungen, und sie wird als Farbematerial gute Dienste leisten.

Notiz über die Einwirkung der Salzsäure auf Azobenzid;

von *N. Zinin* *).

Bei Versuchen über die Einwirkung der Salzsäure auf einige organische Verbindungen in zugeschmolzenen Röhren habe ich die, wie es mir scheint, interessante Beobachtung gemacht, dafs aus Azobenzid sich unter diesen Umständen Benzidin bildet, und namentlich ein grofser Theil des ersteren in das letztere umgewandelt wird.

Je stärker die Salzsäure ist, desto leichter geht die Umwandlung vor sich; rauchende, bei + 8° C. ungefähr gesättigte Säure wirkt schon bei + 100° C. ein, und bei + 115° C. ist die Reaction in einigen Minuten vollendet. Nimmt man 4 Theile Salzsäure auf 1 Theil Azobenzid, so wird die ganze Masse nach dem Abkühlen des Rohres fest, stellenweise krystallinisch, und hat eine intensiv dunkelblaue Farbe.

Das blaue Nebenproduct, welches sich zum Theil in Alkohol und in Säuren auflöst, konnte ich bis jetzt nur in harzförmigem Zustand erhalten.

*) Aus dem Bulletin de l'Académie des Sciences de St.-Pétersbourg VIII, 173 (3. November 1864).

Berichtigung. — S. 228 dieses Bandes, Z. 17 v. u., ist zu setzen „Schmelzpunkt von *160*°" statt „Schmelzpunkt von *100*°".

Ausgegeben den 10. März 1866.

Druck von W. Keller in Giefsen.

Annalen der

I E

IE.

LIEBIG

a

G.

DT.UNG.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXII.

(MIT DREI FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1866.

Inhaltsanzeige des CXXXVIII. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber die Concretionen in den Birnen; von Dr. Julius Erdmann	1
Ueber einen neuen Alkohol, in welchem der Kohlenstoff theilweise durch Silicium ersetzt ist; von C. Friedel und J. M. Crafts	19
Ueber ammoniakalische Kupfercyanüre; von Hugo Schiff und E. Bechi	24
Ueber einige neue Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure; nach A. Gautier und nach H. Gal	36
Neue Bildungsweise des Dioxymethylens; von W. Heintz	40
Untersuchungen über die Dichtigkeit des Ozons; von J. L. Soret	45
Ueber den Boronatrocalcit und dessen Analyse; von Dr. G. Lunge	51
Modification der v. Liebig'schen Darstellungsweise von Jodwasserstoffsäure und Jodkalium und Gewinnung reiner Phosphorsäure als Nebenproduct; von Michael Pettenkofer	57
Darstellung der Pyrogallussäure; nach V. de Luynes und G. Esperandieu	60
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck:	
I. Ueber einige Harze [Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali]; von H. Hlasiwetz und L. Barth	61
II. Ueber das Resorcin; von G. Malin	76
Eine Erfahrung über die Liebig'sche Suppe für Säuglinge; von Professor Dr. C. Hecker	83

Seite
Eine weitere Erfahrung über den Werth der Liebig'schen Suppe; von Dr. Ludwig Walther 95
Nachtrag zu meiner Suppe für Säuglinge; von Justus v. Liebig 97
Zur Kenntnifs der Kobaltipentaminsulfate; von C. D. Braun . 109
Ueber ein neues Verfahren zur Aufschliefsung der Knochen für landwirthschaftliche Zwecke; von Professor Ilienkoff in Moskau 119
Neue Synthese des Acetons; von Ed. Linnemann 122
Neue Vorkommnisse von Cäsium und Rubidium in der Natur; von Dr. Hugo Laspeyres in Berlin 126

Zweites Heft.

Ueber das Wasserstoffperoxyd und das Ozon; von C. Weltzien 129
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck :
III) Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff; von A. Graf Grabowski . . . 165
IV) Methode und Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte; von Demselben 174
V) Kleinere Mittheilungen :
1) Ueber das Aloïsol; von Otto Rembold . 186
2) Notiz über die Einwirkung des Succinylchlorids auf Bittermandelöl; von Demselben 189
3) Ueber das Scoparin; von H. Hlasiwetz . 190
Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des Gewerbe-Institutes in Berlin :
I. Ueber die Reductionsproducte der Mekonsäure und ihrer Abkömmlinge; von Baron Joseph v. Korff . . 191
II. Propargyläther aus Trichlorhydrin; von Adolf Baeyer 196
III. Ueber Chinasäure; von Carl Graebe 197
Synthetische Untersuchungen über Aether; von E. Frankland und B. F. Duppa 204
Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald :
28) Ueber Einwirkung des Chlortoluols auf Anilin; von M. Fleischer 225

Seite

Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium in Halle

3) Ueber das Atropin; von W. Lossen 230

Ueber die Bildung des Acetylens bei unvollständigen Verbrennungen; von M. Berthelot 241

Ueber eine neue Klasse zusammengesetzter metallhaltiger Radicale; von Demselben 245

Verbindungen des Magnesiums und Calciums mit Aluminium . . 253

Ueber die Einwirkung von Chlorpikrin und Chloroform auf essigsaures Kali; von H. Bassett 255

Drittes Heft.

Flammenreactionen; von R. Bunsen 257

Ueber die Verbindungen des chlorwasserstoffsauren Glycidäthers mit den Chlorüren der Säureradicale und den Säure-Anhydriden; von P. Truchot 297

Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle :

4) Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Glycolamidsäuren; von W. Heintz 300

5) Ueber die Einwirkung des salpetrigsauren Kali's auf salzsaures Triäthylamin und über die Trennung des Diäthylamins vom Triäthylamin; von Demselben 319

6) Notiz über die Einwirkung des Silberoxyds auf Dioxymethylen; von Demselben 322

Ueber die Einwirkung des essigsauren Chlors auf das Aethylen; von Schützenberger und Lippmann 325

Synthetische Untersuchungen über Aether; von E. Frankland und B. F. Duppa (Schlufs) 328

Ueber die Isobuttersäure und den Pseudopropyl-Aethyl-Aether; von W. Morkownikoff 361

Vorläufige Mittheilung über den Phenyläther; von C. Lesimple 375

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVIII. Bandes erstes Heft.

Ueber die Concretionen in den Birnen;

von Dr. *Julius Erdmann.*

(Im Auszuge mitgetheilt in der chemischen Section der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Hannover.)

Die Veranlassung zu der Untersuchung der Birnenconcretionen habe ich in meinem Vortrage in der chemischen Section der Naturforscherversammlung mitgetheilt, und will ich hier nur in Kürze wiederholen, dafs sämmtliche Versuche zunächst mit Birnenconcretionen vorgenommen wurden, die aus den Excrementen eines Patienten entnommen, und mir als pathologisches Product des menschlichen Organismus zur Analyse übergeben wurden.

Im weiteren Verlaufe des Vortrages erwähnte ich, dafs die Versuche zur Controle der ausgeführten Analysen mit aus Birnen isolirten Concretionen wiederholt wurden, nachdem ich mich von der Identität des vorliegenden Untersuchungsobjectes mit den Birnenconcretionen überzeugt hatte. Die hierbei erzielten Resultate stimmten mit denjenigen vollständig überein, welche die Concretionen aus den Fäces ergaben. In der folgenden Abhandlung habe ich nun die Resultate zusammengestellt, wie sie bei der Untersuchung der aus Birnen dargestellten Concretionen erhalten wurden,

und ist es meines Erachtens von Interesse, bevor ich über den chemischen Theil der Arbeit Bericht erstatte, ein kurzes Resumé der physiologisch-botanischen Beobachtungen voranzuschicken.

Die ältere Literatur über die Birnenconcretionen, welche Treviranus in seiner Physiologie der Gewächse aufgeführt hat, glaube ich übergehen zu können, da sie in anatomischer Hinsicht den jetzt herrschenden Ansichten über die Construction der Pflanzenzellen nicht entspricht, und wende ich mich gleich zu der richtigen Darstellung, welche Meyen in seinem neuen System der Pflanzenphysiologie (Bd. I, S. 25) im Jahre 1837 gegeben hat.

Meyen erklärt die Genesis der steinigen Concretionen in der Weise, dafs sich die Parenchymzellen des Birnenfleisches durch starke Verdickungsschichten verhärten und häufig diese verdickten Zellen zu Gruppen zusammentreten. Daher kommt es, dafs man bei schwacher Vergröfserung unter dem Mikroscop Krystallmassen zu sehen glaubt, während man bei starker Vergröfserung die einzelnen Verdickungsschichten der Zellen sehr gut beobachten kann. (Meyen's Pflanzenphysiologie Tafel I, Figur 11.)

v. Mohl lehrt uns, dafs derartige dicke Zellmembranen aus einer Anzahl dünnwandiger Membranen zusammengesetzt, welche nur durch sehr sorgfältig ausgeführte Schnitte von einander zu trennen sind.

Eine ausführliche Abhandlung über die Birnenconcremente finden wir in Meyen's Pflanzenpathologie 1841, S. 274. Hier beschreibt Meyen die Steinkrankheit der Birnen zugleich mit den Verhärtungen, welche in den Mispeln und Quitten vorkommen.

Die besagte Krankheit der Birnen, welche, wenn sie sich in gröfserem Umfange zeigt, die Güte der Frucht bedeutend herabstimmt, nimmt man wahr an dem Auftreten

größerer oder kleinerer Verhärtungen inmitten des saftigen Zellengewebes. Schon Meyen erkannte durch seine anatomische Untersuchung die organische Natur dieser sogenannten Steine und erklärt sie für *holzige Erhärtungen.*

In der citirten Abhandlung wird ferner erwähnt, dafs schon du Hamel im Jahre 1764 in seiner Naturgeschichte der Bäume richtig angiebt, dafs die Steine der Birnen keine wirklichen Steine seien, und man sie nicht mit Nieren-, Blasen- und Gallensteinen verwechseln dürfe.

Vor der Reife der Birne sind alle Membranen der Parenchymzellen noch dünnhäutig und befinden sich in den letzteren Kügelchen, die sich wie Stärke, zum Theil schon wie Gummi verhalten. Tritt nun die Reifung der Birnen ein, so werden die Zellsaftkügelchen in Pectin und Zucker umgewandelt. So verläuft der normale Reifungsprocefs, während in den krankhaften Zellen sich statt des Zuckers eine harte Substanz bildet, die sich an die primäre Membran inwendig schichtenweise anlegt. Indem nun die Krankheit ihren Fortgang nimmt und sich mehrere Schichten bilden, werden die Zellwände häufig so verdickt, dafs in der Mitte der Zellen fast gar kein freier Raum bleibt. Durch das Anlegen immer neuer Schichten erreichen die Zellen einen hohen Grad von Härte, so dafs man sie mit Recht steinartige Concretionen nennen kann.

In den verdickten Zellen findet man keinen Zucker, weil offenbar die Bildung secundärer Schichten die Zuckerbildung gestört hat. Daher leuchtet ein, dafs Birnen, die viele Steine enthalten, nicht sehr süfs sind, sondern einen wässerigen Geschmack besitzen.

Die Wände der erhärteten Zellen sind von Tüpfelcanälen durchzogen, die als Saftgänge dienen. Man sieht sie meistens in grofser Zahl, entweder erscheinen sie nicht verzweigt, häufig aber auch verästelt. Eine ähnliche Bildung

von steinartigen Zellen beobachten wir bei der Drupa (Prunus, Amygdalus u. s. w.), und ist es wahrscheinlich, dafs der Bildungsprocefs hier eben so verläuft, indem das Zellgewebe z. B. der Pflaumen, woraus sich der Stein bildet, im Anfang auch keine Verdickungsschichten zeigt. Sobald aber die Kotyledonen an dem Embryo sich entwickeln, erhärtet das Zellgewebe nach und nach und bildet eine steinartige Umhüllung des Samens.

Die Menge und die Beschaffenheit der Birnenconcretionen richtet sich nach den verschiedenen Sorten der Birnen. Häufig zeigen sich die Steine im vorgerückten Alter der Frucht; häufig entsteht die Krankheit, wenn die Bäume auf schlechtem Boden wachsen. Namentlich sind diejenigen Winterbirnen, welche sich am Besten halten, bis zum Mai des folgenden Jahres, ungemein steinig, und ist gerade durch den in Folge ihrer vielen Concretionen entstandenen Saftmangel die Haltbarkeit der Birnen bedingt.

Die eigenthümliche Erscheinung, dafs die Zellenerhärtungen nur bei Birnen, Quitten und Mispeln vorkommen, nicht bei anderen Pomaceen, z. B. bei Aepfeln, erklärt Meyen durch den Umstand, dafs die erstgenannten Früchte keine Säure enthalten, und bei Anwesenheit von Säure wie in den Aepfeln sich keine secundären Zellschichten bilden könnten.

Meiner Ueberzeugung nach ist diese Ansicht nicht richtig, denn bei der analogen Bildung der steinartigen Hüllen der Drupaceen bemerken wir, dafs auch in stark sauren Früchten sich Steine bilden. Ferner motivirt Meyen seine Ansicht in der Weise, dafs gerade die Anwesenheit der Säure den Uebergang der Stärke in Zucker veranlasse und defshalb keine secundären Verdickungsschichten entstehen könnten. Bildet sich etwa in den Birnen kein Zucker beim normalen Reifungsprocefs? Es sind ja eben nur einzelne Zellenpartien, die im krankhaften Zustande statt des Zuckers Ver-

dickungsschichten besitzen. Vorläufig ist anzunehmen, dafs die Steinkrankheit der Birnen noch ein nicht erklärter pathologischer Zustand einzelner Zellen ist.

Eine umfangreiche Abhandlung ist von Turpin über die holzigen Concretionen der Birnen geschrieben, die in anatomischer Beziehung Unrichtigkeiten enthält, indem er unter Anderem die steinigen Verhärtungen für krystallinische Massen erklärt; jedoch ist Turpin meines Wissens der erste, welcher die verhärtende Substanz der Birnen für einen besonderen Stoff gehalten hat; er gab ihr den Namen „sclérogène.“ Mit diesem Namen bezeichnet Turpin alle nicht assimilirten Stoffe des Organismus, welche sich aus dem Zellsaft ausscheiden und die inneren Wände der Zellen inkrustiren.

Nachdem so in Kürze die botanische Einleitung gegeben ist, kann ich zu dem chemischen Theil der Arbeit übergehen. Als Material zur Darstellung der reinen Concretionen benutzte ich getrocknete italienische Birnen, die man leicht im Handel bekommen kann.

Die Birnen wurden anhaltend mit Wasser gekocht, bis sie vollständig durchweicht waren, dann zu feinem Brei gerieben und durch einen nicht zu weiten Metalldurchschlag vermittelst Wasser durchgerührt. Der so resultirende zarte Brei wurde mit einer grofsen Menge Wasser versetzt und durch Abgiefsen des letzteren die sich absetzenden Concremente gewonnen. Die Operation des Abschlämmens mufs mehrere Male wiederholt werden. Da die Concretionen noch mit etwas Fruchtfleisch umgeben sind, ist es erforderlich, noch eine weitere Reinigung damit vorzunehmen. Am Besten erwärmt man sie längere Zeit hindurch mit sehr verdünnter Essigsäure und wascht so lange mit Wasser aus, bis das abgegossene Wasser nicht mehr trübe erscheint. Die Trennung vom Fruchtfleische ist eine vollständige, wenn man beim

Auswaschen die Körner an einander reibt. Nach dieser Behandlung wurden die Concretionen einige Male mit Alkohol und Aether ausgezogen und dann getrocknet. Sollten jetzt noch fremde Substanzen beigemengt sein, so lassen sich diese mit Hülfe einer Loupe leicht aussuchen und entfernen. Die so gereinigten Concremente wurden zur Analyse bei 100° getrocknet, im Luft- und Sauerstoffstrom verbrannt und die im Platinschiff zurückbleibende Asche in Abrechnung gebracht. Auf diese Weise wurden auch *alle folgenden Analysen* ausgeführt.

Aus den Resultaten der Elementaranalysen berechnet sich die empirische Formel $C_{24}H_{36}O_{16}$.

1) 0,278 Grm. Substanz gaben 0,5025 Kohlensäure und 0,15825 Wasser.

2) 0,231 Grm. Substanz gaben 0,418 Kohlensäure und 0,1375 Wasser.

	Theorie		Gefunden	
			1)	2)
C_{24}	288	49,65	49,22	49,35
H_{36}	36	6,21	6,32	6,61
O_{16}	256	44,14	44,39	44,04
	580	100,00	100,00	100,00.

Die nach der mitgetheilten Methode isolirten Concretionen bilden kleine Körner von schwach gelbrother Farbe. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennen sie ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen im Röhrchen erhält man ein saures Destillat und stechende Dämpfe. Durch Jod werden die Körner nicht gebläut. Mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte behandelt tritt Bräunung ein und nach Zusatz von Jod keine Blaufärbung. Durch Kochen mit Alkalien werden sie braun gefärbt und beim Erhitzen mit verdünnten Säuren roth.

Reibt man die Concretionen mit concentrirter Schwefelsäure an und kocht die Lösung nach Zusatz von Wasser einige Zeit, so reducirt dieselbe vorher mit Kali übersättigt

Fehling'sche Lösung. Mit verdünnter Salpetersäure erwärmt werden die Körner angegriffen und theilweise gelöst. Sie sind unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff, verdünnten Säuren, Alkalien und Kupferoxydammoniak.

Mäfsig concentrirte heifse Salzsäure zerlegt die Concretionen in der Weise, dafs etwa die Hälfte der angewandten Gewichtsmenge zurück bleibt, die andere Hälfte als Traubenzucker in Lösung geht.

Will man diesen Spaltungsversuch quantitativ ausführen, so sind einige Vorsichtsmafsregeln zu beobachten; denn mit sehr concentrirter Salzsäure geht die Spaltung etwas zu weit, und ist die Säure zu verdünnt, so wird die Spaltung nicht gehörig vollendet. Gute Resultate erhielt ich nach folgender Vorschrift :

Man vermischt ein Volumen Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht mit 2 Volumen Wasser. Mit der so verdünnten Säure kocht man die bei 100° getrocknete abgewogene Substanz, und zwar die feinsten Körner der Concretionen, genau eine Viertelstunde lang. Die Salzsäure darf während des Kochens nicht zu concentrirt werden; defshalb ist es erforderlich, von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser zu ersetzen.

Hierauf wascht man die rückständigen Körner mit Wasser, verdünnter warmer Ammoniakflüssigkeit, wieder mit Wasser, schliefslich mit Alkohol nach einander aus, trocknet bei 100° und wiegt abermals. Bei dieser Operation braucht man kein Filter, die Salzsäure und die Waschflüssigkeiten können ohne Verlust an Substanz abgegossen werden.

Nach der Analyse des bei 100° getrockneten Rückstandes und den quantitativen Spaltungsversuchen läfst sich für den ungelöst gebliebenen Antheil die empirische Formel $\Theta_{12}H_{20}\Theta_8$ annehmen und der Procefs der Spaltung nach folgender Gleichung darstellen :

$$C_{24}H_{36}O_{16} + 4\,H_2O = C_{12}H_{20}O_8 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Die Elementaranalysen beziehen sich auf Substanzmengen, die bei verschiedenen Spaltungsversuchen resultirten.

1) 0,242 Grm. Substanz gaben 0,44 Kohlensäure und 0,146 Wasser.
2) 0,2245 „ „ „ 0,4085 „ „ 0,136 „
3) 0,2522 „ „ „ 0,466 „ „ 0,1505 „

	Theorie		Gefunden		
			1)	2)	3)
C_{12}	144	49,31	49,58	49,62	50,39
H_{20}	20	6,85	6,70	6,73	6,63
O_8	128	43,84	43,72	43,65	42,98
	292	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die quantitativen Spaltungen mit Salzsäure, welche zur Bestätigung der aufgestellten Zersetzungsgleichung beitragen, ergaben folgende Resultate:

							Berechnet
0,2533	Grm.	Substanz	gaben	0,1222	Rückstand.		0,1275
0,3694	„	„	„	0,1899	„		0,1859
0,2529	„	„	„	0,1236	„		0,1273
0,4040	„	„	„	0,1985	„		0,2033
0,4200	„	„	„	0,2100	„		0,2114
0,4098	„	„	„	0,1971	„		0,2060
0,3762	„	„	„	0,1840	„		0,1894.

Der Kohlenstoff wurde bei den Analysen etwas zu hoch gefunden, was jedenfalls darin seinen Grund hat, dafs während des Kochens mit Salzsäure sich zugleich Humussubstanzen als secundäre Producte bilden, welche durch die anhaltende Einwirkung der starken Säure auf den Traubenzucker entstehen; denn in der That bemerkt man häufig, dafs die Flüssigkeit während des Kochens durch braune Flocken getrübt wird.

Wahrscheinlich befindet sich im Innern der Körner auch immer etwas Humussubstanz, die durch die nachfolgende Reinigung nicht vollständig entfernt wird.

Uebersättigt man die bei der Spaltung gewonnene salzsaure Lösung mit reinem kohlensaurem Baryt, dampft ein, zieht den Rückstand mit starkem Alkohol aus, so erhält man eine Flüssigkeit, die beim Verdampfen einen Syrup hinterläfst, welcher alle Reactionen des Traubenzuckers zeigt.

Den bei der Spaltung auftretenden Zucker quantitativ zu bestimmen, um hiernach die Zersetzungsgleichung zu controliren, führte zu keinem genügenden Resultat. Der Zucker wurde bei verschiedenen Versuchen nach dem Neutralisiren mit Fehling'scher Lösung titrirt, aber immer weniger gefunden, als die Theorie verlangt. Es ist dieses aus der schon erwähnten Bildung secundärer Producte des Traubenzuckers zu erklären.

Die mit Salzsäure behandelten Concretionen besitzen eine grauröthliche Farbe. Unter dem Mikroscop bei 200facher Vergröfserung beobachtet geben sie ein Bild, wie aus Figur 1 auf Tafel I zu ersehen ist. Um zu der mikroscopischen Untersuchung ein passendes Object zu gewinnen, verfährt man am Besten in der Weise, dafs man die Körner mit Alkohol zerdrückt und dann mit einigen Tropfen Glycerin befeuchtet. Man ersieht aus der Zeichnung, dafs die Structur der ursprünglichen Concretionen nur wenig verändert ist. Man erkennt die Zellenhöhle noch deutlich, von welcher die radicalen Tüpfelcanäle durch die Verdickungsschichten verlaufen. Auch die äufsere Form der Körnchen ist unverändert geblieben.

Erhitzt man die Concretionen auf dem Platinblech, so verkohlen sie ohne zu schmelzen und verbrennen mit leuchtender Flamme unter Zurücklassung einer Spur Asche. Im Röhrchen erhitzt entwickeln sie ein gelbes saures Destillat und einen stechenden Geruch, welcher die Augen stark angreift. Mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben und nach dem Verdünnen mit Wasser anhaltend gekocht reducirt die

Flüssigkeit, vorher mit Kali neutralisirt, Fehling'sche Lösung. Durch Jod werden die Körner nicht blau gefärbt, auch nicht nach Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure. Verdünnte Salpetersäure greift sie in der Hitze lebhaft an und löst sie theilweise. Durch concentrirte Schwefelsäure werden die mit Salzsäure behandelten Concretionen schon in der Kälte gebräunt, wie die ursprünglichen. Die Körner sind unlöslich in Wasser, Säuren, Alkalien, Weingeist, Aether, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Kupferoxydammoniak.

Kocht man die mit Salzsäure gespaltenen Concretionen mit verdünnter Salpetersäure und wascht nachher mit Wasser, verdünnter warmer Ammoniakflüssigkeit und Alkohol aus, so bleiben schwach gelb gefärbte Körner zurück, die bei 100° getrocknet und analysirt fast genau die Zusammensetzung der Cellulose ergeben.

0,1375 Grm. Substanz gaben 0,2215 Kohlensäure und 0,087 Wasser.

Theorie			Gefunden
C_6	72	44,44	43,93
H_{10}	10	6,17	7,03
O_5	80	49,39	49,04
	162	100,00	100,00.

Da der Wasserstoff noch etwas zu hoch gefunden wurde, war es, um sicher zu gehen, erforderlich, die Cellulose noch einer Reinigung zu unterwerfen, die ich weiter unten angeben werde.

Die bei der Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak zurückbleibenden Cellulosekörner sind von rein gelblich-weifser Farbe. Sollten sie dieses Aussehen nach einmaliger Behandlung mit Salpetersäure noch nicht erlangt haben, so mufs die Operation wiederholt werden.

Das mikroscopische Bild bei 200facher Vergröfserung gezeichnet ist aus Figur 2, Tafel I zu ersehen. Man sieht, dafs die Structur der ursprünglichen Concretionen sich jetzt wesentlich verändert hat, denn die Tüpfelcanäle sind bei dieser Vergröfserung nur bei einigen Körnern undeutlich, bei den meisten gar nicht mehr zu erkennen. Die Substanz erscheint durchlöchert und die Contouren der Körner sind verändert, indem mehr eckige Formen entstanden sind.

Die Körnchen *a*, *b* und *c* haben im Innern am Deutlichsten noch die Structur der ursprünglichen Concremente. Man sieht bei ihnen noch die sehr verengte Zellenhöhle und die ziemlich regelmäfsig radial verlaufenden Porencanäle.

Auf dem Platinblech erhitzt verbrennen die Körner ohne vorher zu schmelzen mit leuchtender Flamme. Beim Erhitzen im Röhrchen verhalten sie sich wie die ursprünglichen und die mit Salzsäure behandelten Concremente. Durch Jod werden sie nicht blau gefärbt; es tritt dadurch eine deutliche Blaufärbung ein, wenn die Körner vorher mit concentrirter Schwefelsäure angerieben sind. Verdünnte Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen nur äufserst langsam ein und bleibt die Säure völlig *farblos*, während bei der Oxydation der nicht mit Salpetersäure behandelten Concremente die Säure *gelb* gefärbt wird. Mit kalter concentrirter Schwefelsäure verrieben bleibt die Säure ebenfalls farblos, und bildet sich beim Kochen der verdünnten Lösung, wie bei den ursprünglichen und mit Salzsäure gespaltenen Concretionen, Traubenzucker. Die Körner sind unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, Alkohol, Aether, Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin; aber löslich in Kupferoxydammoniak *).

*) Die Kupferoxydammoniaklösung bereitet man zweckmäfsig, um ein kräftiges Lösungsmittel zu erhalten, auf nachstehende Weise : 90

Die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak kann man benutzen, um die Identität dieser Substanz mit der Cellulose festzustellen.

Man reibt die Körner mit Kupferoxydammoniakflüssigkeit an, verdünnt, nachdem die Cellulose gelöst, mit Wasser, filtrirt durch Asbest und fällt mit Salzsäure. Der gallertartige, auf einem Filter gesammelte Niederschlag, wird anhaltend mit heifsem Wasser, Ammoniak, Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die getrocknete Substanz zeigt eine hornartige Beschaffenheit und führt die Analyse derselben zur Formel der Cellulose.

0,2455 Grm. Substanz gaben 0,3985 Kohlensäure und 0,1417 Wasser.

	Theorie		Gefunden
C_6	72	44,44	44,27
H_{10}	10	6,17	6,41
O_5	80	49,39	49,32
	162	100,00	100,00.

Die Entstehung der Cellulose aus der Verbindung $C_{12}H_{20}O_8$ durch die Einwirkung der Salpetersäure geschieht einfach durch Austreten und Oxydation von $C_6H_{10}O_3$; denn

$$C_{12}H_{20}O_8 - C_6H_{10}O_3 = C_6H_{10}O_5.$$

Grm. krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd werden in Wasser gelöst, so lange Kalilauge zugesetzt bis kein Niederschlag mehr erfolgt und das gefällte Kupferoxydhydrat gehörig ausgewaschen. Hierauf prefst man das hydratische Kupferoxyd zwischen Leinwand *stark* aus und bringt es in ein Glas mit eingeriebenem Glasstöpsel, giebt 500 Grm. Aetzammoniakflüssigkeit von 0,925 spec. Gewicht hinzu, schüttelt um und läfst absetzen. Nach einiger Zeit hat sich das nicht gelöste Oxyd abgesetzt, und man kann die überstehende tiefblaue Lösung klar abgiefsen. Nach dem Verbrauch der letzteren kann wieder eine Portion Ammoniakflüssigkeit auf den Rückstand gegossen werden, und zwar so viel, dafs noch überschüssiges Kupferoxydhydrat vorhanden ist. Nach der vorstehenden Methode bereitete Kupferoxydammoniakflüssigkeit löst Baumwolle, Papier u. s. w. sehr schnell.

Man kann auch annehmen, dafs die austretende Verbindung zunächst in Traubenzucker als intermediäres Product übergeht und dieser weiter oxydirt wird.

$$C_{18}H_{20}O_{8} + 2O + H_2O = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Es schien mir von Wichtigkeit, die Oxydation mit Salpetersäure quantitativ vorzunehmen, um die Gewichtsmengen der zurückbleibenden Holzfaser zu vergleichen mit den Cellulosemengen, welche bei der Behandlung der ursprünglichen Concretionen mit Salpetersäure restiren.

Bei der Ausführung dieser quantitativen Versuche ist zu beobachten, dafs die Salpetersäure eine gewisse Concentration besitze; ferner, wenn man die mit Salzsäure behandelten Concretionen oxydirt, dafs die Spaltung mit Salzsäure vollständig gelungen sei.

Man kann zweckmäfsig nach folgender Vorschrift operiren: Die bei 100° getrocknete, nachher gewogene *feinkörnige* Substanz wird mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, welche mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, eine Viertelstunde lang gekocht und während des Kochens das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Die hierbei zurückbleibenden Körner werden nach einander mit Wasser, verdünnter warmer Ammoniaklösung und Alkohol auf einem bei 100° getrockneten gewogenen Filter ausgewaschen, nach dem Auswaschen wieder bei 100° getrocknet und sammt dem Filter gewogen.

Die nachstehenden Resultate beziehen sich auf Oxydationen verschiedener Proben der vorher mit Salzsäure gespaltenen Substanz :

			Berechnet
0,372 Grm. Substanz	hinterliefsen	0,2005 Rückstand	0,2063
0,5719 „ „	„	0,2879 „	0,3172
0,1985 „ „	„	0,1065 „	0,1101
0,154 „ „	„	0,080 „	0,0854.

Diese Spaltungsversuche sind nicht so exact, wie die oben angeführten Spaltungen der ursprünglichen Concretionen mit Salzsäure, sie gewinnen jedoch an Werth, wenn man sie mit den Oxydationen der ursprünglichen Concremente vergleicht; denn bleibt bei der Oxydation der letzteren bedeutend weniger Cellulose zurück, so ist es ein schlagender Beweis, dafs das Moleculargewicht der ursprünglichen Verbindung höher ist und durch Salzsäure eine wirkliche Spaltung eingetreten, indem eine Verbindung von kleinerem Moleculargewicht daraus hervorging.

Die folgenden Oxydationsversuche der ursprünglichen Concretionen wurden ebenfalls nach der mitgetheilten Vorschrift ausgeführt, jedoch die Anwendung des Filters weggelassen, weil die Cellulosekörner, direct aus den unveränderten Birnsteinen dargestellt, sich sehr gut absetzen.

						Berechnet
0,4855	Grm.	Substanz	gaben	0,138	Rückstand	0,1356
0,398	„	„	„	0,116	„	0,1111
0,3301	„	„	„	0,095	„	0,0922
0,4154	„	„	„	0,1204	„	0,1160
0,3239	„	„	„	0,0899	„	0,0904

Die Resultate dieser Versuche sind sehr befriedigend, und geht daraus mit Sicherheit hervor, dafs in der That bei der Behandlung der ursprünglichen Concretionen mit Salpetersäure weniger Cellulose zurückbleibt, als gleiche Mengen der mit Salzsäure gespaltenen liefern würden.

Die Oxydationsproducte, welche sich bei der Einwirkung der Salpetersäure bilden, sind noch nicht näher untersucht. Bei der Oxydation der mit Salzsäure behandelten Concretionen entstehen mehrere dunkelgefärbte Säuren, theils in Wasser löslich, theils darin unlöslich, vielleicht Humussubstanzen. Mit Sicherheit würde Oxalsäure nachgewiesen, wovon sich eine *geringe* Menge gebildet hatte.

Es ist vorauszusetzen, dafs die Substanz der Birnenconcremente in der Natur weiter verbreitet ist; namentlich kann man als sicher annehmen, dafs die steinartigen Fruchthüllen der Drupaceen in chemischer Beziehung identisch sind mit den Steinen der Birnen, wofür auch die gleiche Bildungsweise, die wir aus der Pflanzenphysiologie kennen, spricht. Ueberhaupt läfst sich vermuthen, dafs alle holzartigen Verdickungsschichten der Pflanzenzellen Verbindungen von höherem Moleculargewicht sind, wie wir bei der primären Zellenmembran bis jetzt annahmen; vielleicht sogar zum Theil identisch sind mit den steinigen Concretionen der Birnen.

Um die Identität der Fruchtsteine der Drupaceen mit der Substanz der Birnenconcretionen zu beweisen, wurden vorläufig Spaltungsversuche mit Pflaumenkernen ausgeführt. Die durch mechanische Reinigung vom Fruchtfleisch befreiten Pflaumensteine wurden zerkleinert, der Samen herausgenommen und die feingekörnten Steine mit schwacher Essigsäure, dann mit Alkohol ausgezogen.

Sie spalten sich ebenfalls mit Salzsäure und liefern Traubenzucker, jedoch nicht so leicht, wie die Birnenconcretionen, und mufs man zur quantitativen Spaltung sehr fein gekörnte Substanz und stärkere Salzsäure verwenden. Man vermischt zweckmäfsig ein Volumen Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht mit einem gleichen Volumen Wasser. Die mit dieser Säure ausgeführten Spaltungen lieferten folgende Resultate :

		Berechnet
0,5105 Grm. Substanz gaben	0,2665 Rückstand,	0,2572
0,618 „ „ „	0,319 „	0,3111.

Offenbar ist in den sehr harten Steinen der Drupaceen die Verbindung $C_{12}H_{20}O_8$ mit $C_{12}H_{16}O_8$ inniger verbunden, wie bei den Birnenconcretionen, und daher auch die Spaltung mit Salzsäure nicht so leicht. Die auf die vorstehende Weise gespaltene Substanz hinterläfst beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Cellulose.

Oxydirt man die *feinkörnigen* ursprünglichen Pflaumensteine mit verdünnter Salpetersäure, wie oben bei den Concretionen der Birnen angegeben, so bleiben Cellulosemengen zurück, die der Formel $G_{24}H_{36}\Theta_{16}$ entsprechen.

		Berechnet
0,5815 Grm. Substanz gaben	0,1685 Cellulose	0,1624
0,703 „ „ „	0,205 „	0,1963
0,56 „ „ „	0,157 „	0,1564
0,5725 „ „ „	0,1665 „	0,1598.

Was nun die Nomenclatur der beschriebenen Verbindungen betrifft, so halte ich für passend, die Namen von „Drupa“ abzuleiten, um an das allgemeinere Vorkommen der Substanz in den steinartigen Fruchthüllen der Drupaceen zu erinnern, und schlage vor die Verbindung $G_{24}H_{36}\Theta_{16}$ Glycodrupose zu nennen und die Verbindung $G_{12}H_{20}\Theta_{8}$ Drupose.

Es hat schon früher eine Reihe Chemiker über die holzigen Verdickungsschichten der Zellen geschrieben; z. B. Payen unterschied von der Cellulose eine inkrustirende Substanz (matière incrustante), die Turpin „sclérogène“ und Schulze „Lignin“ nannte. Schleiden bestritt 1849 die Existenz dieses Körpers.

Fremy (Compt. rend. XLVIII, 202) sprach die Ansicht aus, dafs die Wandungen der Zellen nicht aus einer, sondern mehreren Verbindungen bestehen müfsten. Er nimmt verschiedene Arten Holzfaser an, deren Verhalten gegen Lösungsmittel nicht durch ihre verschiedene Cohäsion bedingt sei. Hiergegen trat Payen auf, indem er behauptete (Compt. rend. XLVIII, 210), das verschiedene Verhalten der Zellenmembran sei bedingt durch organische oder anorganische Beimengungen, sowie durch ihre ungleiche Cohäsion.

Ferner unterschied Payen (Journ. f. pr. Chem. XVI, 436) ein Primitivgewebe und eine Substanz, welche die Zellen ausfüllt, eine wirkliche Holzsubstanz der Zellen. Er

fand das Holz zusammengesetzt aus 54 pC. Kohlenstoff, 6,2 pC. Wasserstoff und 39,8 pC. Sauerstoff.

Die Arbeit v. Baumhauer's (Journ. f. pr. Chem. XXXII, 210) über die harten Schalen der Früchte und über die Pflanzenhäute liefert meines Erachtens einen Beitrag für die allgemeinere Verbreitung der Substanz der Birnenconcretionen. Natürlich kann es bei der Vergleichung der Analysen v. Baumhauer's mit der Zusammensetzung der Glycodrupose auf einige Procente Kohlenstoff nicht ankommen, weil die Glycodrupose nicht überall so rein auftritt, als in dem Fruchtfleische der Birnen.

	Glycodrupose	Schalen von Cocos nucifera (nicht mit Kali behandelt)	Schalen von Cocos lapidea (nicht mit Kali behandelt)
C	49,65	52,99	52,27
H	6,21	5,88	5,87
O	44,14	41,13	41,86
	100,00	100,00	100,00.

	Cocos lapidea mit kalter Kalilauge behandelt	Pfirsichkerne	Wallnufsschalen
C	49,82	52,20	52,17
H	6,01	5,83	5,97
O	44,17	41,97	41,86
	100,00	100,00	100,00.

	Goldregenhaut (Cytisus laburnum)	Ulmenhaut (Ulm. campest.)	Tulpenhaut (Lyriodendr. tulipif.)
C	49,11	49,53	47,76
H	5,97	5,98	5,89
O	44,92	44,49	46,35
	100,00	100,00	100,00.

Diese kurzen Auszüge aus der umfangreichen Literatur der Cellulose mögen genügen, um zu bestätigen, dafs neben der primitiven Cellulose noch eine Zellensubstanz von anderen Eigenschaften und höherem Kohlenstoffgehalt beobachtet ist. Nur die Schwierigkeit der Reinigung dieser

Substanz trug die Schuld, dafs man nicht sofort mit Sicherheit bestimmte Verbindungen darin annahm, die richtige Molecularformel berechnete und die Zersetzungen der s. g. Absatzmaterie studirte.

Es wird nun die nächste Aufgabe der Chemie sein, nachzuweisen, ob überall, wo die Absatzmaterie sich zeigt, dieselbe einen der Glycodrupose gleichen Kohlenstoffgehalt besitzt und durch Salzsäure eine Spaltung zu erzielen ist, wodurch der procentische Kohlenstoffgehalt nicht verringert wird. Durch Behandlung des Spaltungsrückstandes mit verdünnter Salpetersäure würde dann reine Cellulose zurückbleiben.

Ferner wird es wichtig sein, die Cellulose in den verschiedenen Verdickungsschichten durch verdünnte Salpetersäure quantitativ zu bestimmen, um aus der Menge der zurückbleibenden Zellensubstanz zu erfahren, ob die Molecularformel $C_{24}H_{36}O_{16}$ für alle Verdickungsschichten anzunehmen ist.

Man kann natürlich nicht darauf rechnen, immer mit so reinem Material zu arbeiten, wie wir es in den steinigen Verhärtungen der Früchte haben; es wird aber vollkommen genügen, wenn durch *annähernde* Bestimmungen die Zusammensetzung der Verdickungsschichten erforscht und ihre Moleculargröfse bestimmt wird.

Nach den mitgetheilten Untersuchungen läfst sich für die Bildung der Glycodrupose in den Birnen folgende Hypothese aufstellen :

Ein Molecul Stärke oder Gummi der Zellsaftkügelchen geht in primitive Zellensubstanz über, während ein anderes Molecul desoxydirt wird und sich mit der Cellulose zu Drupose vereinigt.

$$C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_5 - 2\,O = C_{12}H_{20}O_8.$$

Andererseits treten aus zwei Moleculen Stärke oder Gummi zwei Molecule Wasser aus :

$$2\,C_6H_{10}O_5 - 2\,H_2O = C_{12}H_{16}O_8$$

und bildet sich durch einfache Vereinigung der Drupose mit $C_{12}H_{16}O_8$ die Glycodrupose :

$$\underset{\text{Drupose}}{C_{12}H_{20}O_8} + C_{12}H_{16}O_8 = \underset{\text{Glycodrupose.}}{C_{24}H_{36}O_{16}}$$

Lassen wir die Bildungsgleichungen der intermediären Producte weg, so ist der ganze Procefs in der folgenden Proportion auszudrücken :

$$4\,C_6H_{10}O_5 - 2\,O - 2\,H_2O = C_{24}H_{36}O_{16}.$$

Es ist unzweifelhaft, dafs die Glycodrupose aus einem Kohlenhydrat entstanden ist, und kann dieses nur geschehen, wenn aus Stärke oder Gummi Wasser und Sauerstoff austreten, während bei dem normalen Reifungsprocefs zur Bildung des Zuckers in den Parenchymzellen im Gegentheil Wasser aufgenommen wird.

Hannover, im September 1865.

Ueber einen neuen Alkohol, in welchem der Kohlenstoff theilweise durch Silicium ersetzt ist;

von *C. Friedel* und *J. M. Crafts* *).

Bekanntlich wechselt das Stanntetråthyl Frankland's **) — $Sn(C_4H_5)_2$ oder $Sn(C_2H_5)_4$ — bei der Einwirkung von Jod oder Chlorwasserstoffsäure ein oder mehrere Mol. Aethyl

*) Compt. rend. LXI, 792.

**) Diese Annalen CXI, 44.

gegen eben so viele At. Jod oder Chlor aus, unter Bildung von Aethyljodür oder Aethylwasserstoff.

Das Siliciumäthyl, welches wir vor zwei Jahren kennen lehrten*), verhält sich in einer ganz anderen Weise, welche es von den organometallischen Verbindungen entfernt und es im Gegentheil den gesättigten Kohlenwasserstoffen nähert.

Leitet man einen Strom von Chlorgas in einen in kaltes Wasser getauchten, Siliciumäthyl enthaltenden Kolben, so färbt sich zuerst die Flüssigkeit gelb und entfärbt sich dann rasch unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Es findet somit kein Freiwerden von Chloräthyl statt. Unterbricht man die Operation nach einer ziemlich kurzen Zeit, um dann die Producte der fractionirten Destillation zu unterwerfen, und läfst auf die unterhalb 160° siedenden Portionen abermals Chlor einwirken, so erhält man, wenn man diese Behandlungsweise mehrmals wiederholt, schliefslich eine erhebliche Menge chlorhaltiger Producte, welche hauptsächlich zwischen 180 und 220° sieden. Wir hofften, aus diesem Gemische das einfach-gechlorte Siliciumäthyl leicht isoliren zu können. Aber nach einer ziemlich grofsen Zahl von Destillationen haben wir nur eine kleine Menge einer gegen 185° siedenden Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $SiG_8H_{19}Cl$ entsprach. — Der beträchtlichste Theil des Productes ging bei der Destillation zwischen 190 und 195° über, und gab bei der Analyse Zahlen, welche genau einem Gemische nach gleichen Aequivalenten von einfach-gechlortem und von zweifach-gechlortem Siliciumäthyl entsprechen. Es scheint hier ein ähnlicher Fall vorzuliegen, wie ihn Bauer**) für ein Gemische von Aethylen-

---

*) Vgl. diese Annalen CXXVII, 31.

**) Diese Annalen Supplementbd. I, 250.

bromür und Propylenbromür kennen lehrte. — Die bei höherer Temperatur destillirenden Portionen näherten sich in ihrer Zusammensetzung der des zweifach-gechlorten Siliciumäthyls. — Uebrigens mufste die Destillation gegen 230⁰ unterbrochen werden; die bei dieser Temperatur noch in dem Destillationsgefäfs enthaltenen Flüssigkeiten begannen sich unter Bräunung und Entwickelung chlorwasserstoffsaurer Dämpfe, welchen ein brennbarer chlorhaltiger Körper beigemischt war, zu zersetzen.

Bei den Schwierigkeiten, die sich der Scheidung der verschiedenen chlorhaltigen Verbindungen entgegen stellten, hielten wir es für besser, die Umwandlung der letzteren in andere Producte zu versuchen, für welche man ein besseres Resultat hoffen könne. Nach langem Umhertasten sind wir in der That dahin gelangt, in der folgenden Weise zwei Verbindungen zu isoliren, die sich von dem einfach-gechlorten Siliciumäthyl ableiten.

Wir haben die bei 180 bis 200⁰ siedenden Portionen des Productes in zugeschmolzenen Röhren mit essigsaurem Kalium und Alkohol erhitzt. Eine ziemlich hohe Temperatur ist dafür nöthig, die Reaction einzuleiten; aber eben diefs führt zu einer Scheidung der beiden chlorhaltigen Verbindungen. Das zweifach-gechlorte Siliciumäthyl wird zuerst angegriffen, und wenn man die Temperatur 130–140⁰ nicht überschreitet, kann man unter den entstandenen Producten das einfach-gechlorte Siliciumäthyl wiederfinden.

Zu dem Ende setzt man zu dem Inhalt der Röhre — der aus einer alkoholischen Lösung besteht, welche ein Gemenge von Chlorkalium und essigsaurem Kalium durchtränkt — viel Wasser. Es scheidet sich eine ölige Flüssigkeit aus, welche man nach einander zweimal mit Wasser wascht und dann mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Das Siliciumäthyl und seine chlorhaltigen Derivate sind in dieser Säure

unlöslich, während die Essigsäure-Verbindung, die sich bilden konnte, und das Siliciumtriäthyl-Oxyd $\left.\begin{matrix} Si(C_2H_5)_3 \\ Si(C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\}O$ *), das bei der Einwirkung des essigsauren Kaliums auf das zweifach-gechlorte Siliciumäthyl entstand, darin löslich sind. Was ungelöst bleibt, wird durch Decantiren getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Die bei der Destillation zwischen 180 und 190° übergehenden Portionen — und fast Alles geht nun bei dieser Temperatur über — werden abermals mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium in eine Glasröhre eingeschlossen und diefsmal einige Stunden lang auf 180° erhitzt. Man findet nachher unten in der Röhre eine Ausscheidung von Chlorkalium; bei dem Abbrechen der Spitze der Röhre bemerkt man nicht mehr, wie diefs bei der ersten Operation der Fall war, ein Entweichen von Gas. Man scheidet das Product mittelst Wasser; man behandelt es mit Schwefelsäure, um die etwa der Einwirkung entgangene chlorhaltige Verbindung zu beseitigen; man decantirt die Schwefelsäure mit Sorgfalt und giefst sie in einen Kolben, welcher hinlänglich viel Wasser enthält, dafs das Gemische sich nicht zu stark erhitze. Es scheidet sich eine Flüssigkeit aus, die nach dem Waschen und Entwässern fast ganz zwischen 208 und 214° siedet. Sie besitzt einen schwach ätherartigen und essigsäureartigen Geruch und brennt mit leuchtender Flamme unter Ausstofsung eines weifsen, aus Kieselsäure bestehenden Rauches.

Dieser Körper ist einfach-gechlortes Siliciumäthyl, in welchem das Chlor durch den einatomigen Rest Oxacetyl aus dem essigsauren Kalium ersetzt ist, oder auch ein Essig-

*) Diesen Körper erhält man unter verschiedenen Umständen, unter anderen bei der Darstellung des Siliciumäthyls selbst. Wir werden ihn zum Gegenstand einer besonderen Mittheilung machen.

säureäther, in welchem der Rest SiC_8H_{19} die Rolle eines einatomigen Radicales spielt : $\left.\begin{matrix} SiC_8H_{19} \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$. — Behandelt man dieses Product bei 120 oder 130° mit einer Lösung von Kali in verdünntem Alkohol (die Anwendung einer wässerigen Lösung führt nicht zum Ziel, selbst nicht bei mehrstündigem Erhitzen auf 180°), so wird es zu einer campherartig riechenden Flüssigkeit umgewandelt, die unlöslich in Wasser ist, gegen 190° siedet und eine der Formel $\left.\begin{matrix} SiC_8H_{19} \\ H \end{matrix}\right\} O$ entsprechende Zusammensetzung ergiebt. Diese Flüssigkeit ist das der angewendeten Essigsäure-Verbindung entsprechende Hydrat; Natrium löst sich in ihr unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung einer gallertig aussehenden Substanz, welche Wasser unter Wiederbildung der ursprünglichen Verbindung und Annahme alkalischer Reaction zersetzt. — In dem Wasser, welches zur Abscheidung jener Flüssigkeit von der alkoholischen Kalilösung diente, läfst sich leicht essigsaures Kalium nachweisen, durch Neutralisiren des überschüssigen Kali's mittelst Chlorwasserstoffsäure, Eindampfen und Behandeln des Rückstands mit wasserfreiem Alkohol, wo nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung essigsaures Kalium zurückbleibt.

Nach allen diesen Thatsachen zeigt das Siliciumäthyl eine schlagende Analogie mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2}. Das in der ersteren Verbindung enthaltene Siliciumatom functionirt nach der Art eines Kohlenstoffatoms; es scheint durch den Kohlenstoff mit einer ähnlichen Kraft festgehalten zu werden, wie die in einem Kohlenwasserstoff die Kohlenstoffatome selbst zusammenhaltende ist. Zur Abtrennung des Siliciumatoms bedarf es, wie zum Zerbrechen der Fundamentalkette eines Kohlenwasserstoffs, der kräftigsten Oxydationswirkungen. Andererseits ist die Anzahl der im Siliciumäthyl enthaltenen Wasserstoffatome

so grofs, wie sie in dem Nonylwasserstoff sein würde, d. h. in dem dieselbe Anzahl vieratomiger Atome enthaltenden gesättigten Kohlenwasserstoff :

$$SiC_8H_{20} = Si(C_2H_5)_4 ; \qquad C_9H_{20} = C(C_2H_5)_4.$$

Wir wollen durch diese Formeln nicht ausdrücken, dafs die Analogie sich bis in die Constitution der beiden Körper selbst verfolgen lasse, obgleich Nichts beweist, dafs nicht auch ein in der Art, wie es die letzte Formel angiebt, constituirter Nonylwasserstoff existiren könne. Aber die in dem Vorstehenden hervorgehobene Uebereinstimmung in den Zahlenverhältnissen und der Parallelismus der Reactionen des Siliciumäthyls und seines einfach-gechlorten Derivates einerseits und der von Pelouze und Cahours in ihren Untersuchungen über das amerikanische Erdöl *) beschriebenen Kohlenwasserstoffe andererseits werden dafür hinreichen, dafs wir den neuen Alkohol und die Essigsäure-Verbindung, aus welcher derselbe dargestellt wurde, als *Siliciumnonylhydrat* und als *essigsaures Siliconoyl* bezeichnen dürfen.

Ueber ammoniakalische Kupfercyanüre;

von *Hugo Schiff* und *E. Bechi.*

Bereits seit längerer Zeit waren wir im Besitz eines in prachtvollen violetten Schuppen krystallisirten Salzes, welches sich aus einer zur Verkupferung dienenden schwach alkalischen Lösung von Kupfercyanür in überschüssigem Cyan-

---

*) Diese Annalen CXXVII, 190.

kalium im Verlauf mehrerer Jahre allmälig abgesetzt hatte. Wir erkannten dasselbe als ein den Cuprammoniumverbindungen angehöriges ammoniakalisches Kupfercyanür, ähnlich denjenigen, welche der Eine von uns früher in diesen Annalen CXXIII, 36 beschrieben hatte. Wir hatten nicht die Absicht, dieses Salz einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen, und wurden hierzu erst veranlafst, als Lallemand (Compt. rend. LVIII, 750) über ein Salz von gleicher Herkunft und offenbar von gleicher chemischer Zusammensetzung einige unserer Ansicht nach irrige Angaben veröffentlicht hatte. Einige berichtigende Bemerkungen haben wir daher in den Compt. rend. LX, 33 mitgetheilt und wir glaubten hiermit diesen Gegenstand erledigt. Da jedoch Lallemand in den Compt. rend. vom 29. Mai nochmals auf dieses Salz zurückkommt und, auf eine nicht von ihm selbst ausgeführte Analyse sich stützend, bei seiner früheren Ansicht beharrt, so erlauben wir uns hier die Resultate unserer Untersuchung, sowie das für unsere und gegen Lallemand's Ansicht Sprechende etwas ausführlicher darzulegen.

Das fragliche Salz besteht aus gröfseren bläulich-violetten leicht zerreiblichen Schuppen, deren Krystallform nicht wohl genauer bestimmbar ist. Sie sind in Wasser unlöslich; durch Säuren werden sie entfärbt, selbst bei starker Verdünnung der letzteren, und die hierbei entstehende weifse Verbindung wird bei Luftzutritt durch Ammoniak aufs Neue violett gefärbt. Lallemand glaubt das Salz als ein nach der Formel NH^4Cy, 2 ЄuCy*) zusammengesetztes Doppelcyanür betrachten zu müssen. Er nimmt an, dafs die Farbe auf einer Verunreinigung durch Ferrocyankupfer beruhe, und dafs das nach Behandlung mit verdünnter Salpetersäure zurückbleibende weifse Salz die Verbindung im reinen Zustande sei.

---

*) Єu = 63,4; Cyanid $ЄuCy^2$; Cyanür ЄuCy oder $Єu^2Cy^2$.

Auf den Umstand, dafs die Farbe des Salzes durchaus von derjenigen des Ferrocyankupfers verschieden ist, wollen wir kein besonderés Gewicht legen, denn wir kennen das Ferrocyankupfer nur in dem nicht krystallisirten Zustande, wie es bei der bekannten Reaction der Kupfersalze mit Ferrocyankalium erhalten wird, und es könnte am Ende doch wohl der Fall sein, dafs das Salz im krystallisirten Zustande eine so sehr verschiedene Farbennüance besäfse. Ein wichtigerer Umstand ist aber derjenige, dafs sich das Salz in alkalischer Lösung bildet, in welcher bekanntlich eine Bildung von Ferrocyankupfer nicht eintritt und im Gegentheil das bereits gebildete wieder zersetzt wird. Es ist ferner wohl zu beachten, dafs Lallemand das vermeintliche Ferrocyankupfer durch verdünnte Salpetersäure ausziehen zu können glaubt, während wir wissen, dafs selbst in stark mit Salpetersäure versetzten Flüssigkeiten noch die geringsten Mengen von Kupfer durch den mit Ferrocyankalium erzeugten rothen Niederschlag erkannt werden können. Ferrocyankupfer ist also in verdünnter Salpetersäure so gut wie unlöslich, und man sieht, dafs Lallemand zum Theil durch seine eigene Angabe widerlegt wird. Wir haben übrigens gröfsere Mengen des Salzes durch verdünnte Salpetersäure zersetzt, die Lösung mit etwas caustischem Kali versetzt und eingedampft. Es entwickelte sich hierbei viel Ammoniak und es setzte sich sehr wenig Kupferoxyd ab. Die hiervon abfiltrirte Lösung, welche das etwa gebildete Ferrocyankalium sämmtlich enthalten müfste, wurde concentrirt, schwach angesäuert und mit Eisenchlorid versetzt; es trat auch nicht die Spur von blauer Färbung ein. Die zur Trockne gebrachte Lösung hinterliefs nichts anderes als Salpeter. Bei Beurtheilung dieses Versuchs ist übrigens noch in Betracht zu ziehen, dafs das violette Salz bei Behandlung mit verdünnter Säure etwa 17 pC. an Gewicht verliert; es hätten also bei Behandlung der salpetersauren

Lösung mit Kali gröfsere Mengen von Kupferoxyd und von Ferrocyankalium gebildet werden müssen, für den Fall, dafs das Gelöste ganz oder zum gröfsten Theil Ferrocyankupfer gewesen wäre. Man beachte ferner, dafs das violette Salz aus Ammoniak nahezu unverändert umkrystallisirt werden kann, und dafs, wie bereits oben angegeben wurde, das durch Säuren entfärbte Salz sich in einer Ammoniakatmosphäre wieder violett färbt. Endlich enthält, Lallemand's Angabe entgegen, das entfärbte Salz durchaus kein Ammoniak mehr; es ist reines Kupfercyanür. Wir werden weiter unten noch ein aus der Bildungsweise des Salzes selbst hervorgehendes Argument gegen Lallemand's Ansichten darzulegen haben.

Aus dem Vorhergehenden ist bereits zur Genüge ersichtlich, dafs das violette Salz im Wesentlichen eine Verbindung von Kupfercyanür mit Ammoniak ist. Wir sagen „im Wesentlichen", denn es enthält aufserdem noch geringe und, wie wir sehen werden, wechselnde Mengen von ammoniakalischem Kupfercyanid. Die Gegenwart des letzteren wurde zuerst aus der schmutzigen Farbe des mittelst Kali abgeschiedenen Kupferoxyduls geschlossen und später durch unzweideutige Reactionen auch da nachgewiesen, wo es nur spurweise vorhanden war *).

*) Im Band CXII, S. 372 dieser Annalen habe ich die Methoden mitgetheilt, deren ich mich bediene, um sehr geringe Mengen Kupferoxyduls neben Kupferoxyd nachzuweisen, namentlich da, wo bei Reactionen auf reducirende Substanzen die Gesammtmenge des reducirten Oxyduls gelöst bleibt. Von den damals empfohlenen Reagentien : kleisterhaltige Jodsäure, durch Kaliumsulfocyanat gefärbtes Eisenchlorid und Ammoniummolybdat, hat sich mir durch mehrjährige Erfahrung das letztere als das sicherste und empfindlichste ausgewiesen, besonders dann, wenn man nicht die Lösung, sondern ein Körnchen des festen Salzes anwendet und so die Reaction auf den kleinsten Raum beschränkt. Ammoniummolybdatpapier könnte vielleicht mit Vortheil benutzt werden. — Handelt es sich andererseits darum, sehr geringe Mengen von

Bei der quantitativen Analyse bestimmten wir die Gesammtmenge des Kupfers als Oxyd erhalten durch Glühen der Substanz und Oxydation des Rückstands mittelst Salpetersäure. Bei der Bestimmung des Ammoniaks war besonders darauf zu achten, dafs nicht ein Theil des Cyans sich in Ammoniak umwandele. Die einfachste Methode, nämlich Erhitzen mit Kali und Auffangen des Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure bot daher keine genügende Sicherheit. Es wurde daher die Verbindung mit etwas sehr verdünnter Salzsäure erwärmt. Beim Erkalten schied sich der gröfste Theil des Kupfers als Chlorür ab. In dem Filtrat wurde das gelöste Chlorür durch einige Tropfen Salpetersäure in Chlorid verwandelt und nach Zufügung von Platinchlorid auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit dem üblichen Gemische von Weingeist und Aether übergossen, welchem wenig Salzsäure zugesetzt worden. Neben dem überschüssigen Platinchlorid geht dann das Kupferchlorid sehr leicht in die Waschflüssigkeit über.

Die Analyse der violetten Verbindung führte zu Zahlen, welche der Formel :

$$N^{10}H^{30}Gu^{9}Cy^{10} = N^{2}H^{6}GuCy^{2},\ 8\,NH^{3}GuCy.$$

nahezu entsprechen :

Kupferoxyd neben Oxydul nachzuweisen, wo ebenfalls die mifsfarbige Reaction mit den Ferrocyansalzen keinen festen Anhaltspunkt giebt, so kann man sich mit Vortheil des Umstandes bedienen, dafs Kupferjodid im freien Zustand nicht existiren kann, und da wo es sich bilden könnte, nur Kupferjodür neben freiem Jod erhalten wird, nach der Gleichung :

$$GuCl^{2} + 2\,KJ = 2\,KCl + GuJ + J.$$

Jodkaliumkleister wird hierdurch zu einem sehr empfindlichen Reagens, wenn es sich darum handelt, in Kupferoxydulsalzen eine geringe Beimengung von Oxydsalz zu entdecken. Es ist selbstverständlich, dafs nur verdünnte Salzsäure zur Lösung angewandt werden darf und andere auf Jodkalium wirkende Substanzen nicht vorhanden sein dürfen. *H. S.*

	berechnet		gefunden
10 NH^3	170,0	17,0	16,9-17,2
9 Ɛu	570,6	57,0	57,2-57,4
10 Cy	260,0	26,0	—
	1000,6	100,0.	

Das Material zu den einzelnen Analysen war aus verschiedenen Schichten der violetten Substanz ausgewählt worden.

Wir versuchten nun zunächst die künstliche Darstellung dieses Salzes und begannen unsere Versuche mit dem Studium der Einwirkung des Ammoniaks auf Kupfercyanür. Setzt man letzteres in einer Röhre einem Strome trockenen Ammoniakgases aus, während man mittelst eines durch den Kork gehenden starken und am Ende gekrümmten Drahtes beständig neue Schichten des Cyanürs mit dem Ammoniak in Berührung bringt, so wird das Gas unter Erwärmung absorbirt und man erhält ein weifses Pulver. Dieses ist :

$$\textit{Cuprosoniumcyanür},\ \text{ƐuCy}, NH^3 = N\left\{\begin{matrix}\text{Ɛu}\\ H^3\end{matrix}\right\}Cy.$$

Kupfer gefunden 59,6 pC.; berechnet 59,3 pC.

Diese Verbindung ist in trockener Luft unveränderlich; an feuchter Luft färbt sich das Salz bald violett, besonders wenn es geringe Mengen überschüssigen Ammoniaks enthält. In Wasser ist es unlöslich. In warmem wässerigem Ammoniak löst es sich bei Luftabschlufs farblos auf und beim Erkalten der Lösung erhält man lange federförmig vereinigte Nadeln; dieselben Nadeln können direct durch Auflösen von Kupfercyanür in heifser Ammoniakflüssigkeit erhalten werden. Sie sind nur schwierig im farblosen Zustande trocken zu erhalten. Ein nur sehr leicht violett gefärbtes Präparat ergab 59,3 pC. Kupfer; die Nadeln sind daher in ihrer Zusammensetzung mit dem auf trockenem Wege erhaltenen Pulver identisch.

Erwärmt man die vorhergehende Verbindung oder direct Kupfercyanür mit Ammoniak bei Luftzutritt, so färbt sich die Flüssigkeit sehr bald tief blau und bedeckt sich mit talkartigen violetten Blättchen; beim Erkalten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit denselben Krystallschuppen. Sie bestehen aus Verbindungen des Ammoniaks mit den beiden Cyanüren des Kupfers und enthalten die beiden Metallamine :

Cuprosoniumcyanür	und	Cupriconiumcyanür
$N\left\{\begin{matrix}Gu\\H^3\end{matrix}\right\}Cy$		$N^2\left\{\begin{matrix}Gu\\H^6\end{matrix}\right\}Cy^2$.

Letzteres bildet sich aus ersterem unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs in ammoniakalischer Lösung (und vielleicht unter gleichzeitiger Bildung von salpetriger oder Salpetersäure) nach der Gleichung :

$$2\,NH^3GuCy + 2\,NH^3 + O = N^2H^6GuCy^2 + N^2H^6GuO.$$

Je nachdem wir die Umsetzung bei niedrigerer oder höherer Temperatur vor sich gehen liefsen und je nachdem wir, nach dem ersten Erscheinen violetter Krystalle an der Oberfläche, die Flüssigkeit längere oder kürzere Zeit der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt liefsen, erhielten wir Salze von mehr oder minder gesättigter violetter Farbe. Mit der Intensität dieser letzteren nimmt der Ammoniakgehalt zu, der Kupfergehalt ab. Wir haben diese beiden Bestandtheile in mehreren Präparaten bestimmt und erhielten hierbei :

Ammoniak zwischen 16,4 und 17,2 pC.
Kupfer . „ 57,0 „ 58,6 „

Diesen Gehalten entsprechen die beiden Grenzformeln :

$N^2H^6GuCy^2$, 20 NH^3GuCy		$N^2H^6GuCy^2$, 8 NH^3GuCy
16,4	Ammoniak	17,0
58,5	Kupfer	57,0
25,1	Cyan	26,0
100,0		100,0.

Der letzteren Formel entspricht nahezu die Verbindung, welche sich aus dem Kupferbade abgesetzt hatte. Wir sind nicht geneigt diese Salze als eigenthümliche chemische Verbindungen anzusprechen; wir halten sie für Gemenge der beiden Metallamine nach wechselnden Verhältnissen, und wir nehmen nicht einmal an, dafs deren Zusammensetzung sich nur in den obigen Grenzen bewege.

Das chemische Verhalten ist bei allen diesen Verbindungen nahezu das gleiche. Längeres Kochen mit Wasser bewirkt allmälige Zersetzung unter Austritt von Ammoniak. Mit concentrirterer Kalilauge übergossen färben sich die Salze in der Kälte blau; beim Erwärmen verschwindet diese Farbe, es entweicht Ammoniak und es scheidet sich kupferoxydhaltiges gelbes Kupferoxydul aus. Aus der Lösung in kochender Ammoniakflüssigkeit krystallisiren auf's Neue violette Blättchen; die Mutterlauge ist blau gefärbt und das auskrystallisirte Salz ist ohne Zweifel etwas reicher an Oxydsalz, als das zur Bereitung der Lösung angewandte.

Bei der Entstehung des violetten Salzes in dem Kupferbade war die Zersetzung eines Theils der Blausäure zu Ameisensäure und Ammoniak wahrscheinlich die Quelle für dieses letztere *). Es läfst sich hieraus ein weiteres gegen

---

*) Einige Chemiker haben geglaubt, in dem Cyanwasserstoff und in anderen Cyanverbindungen zweiatomigen Kohlenstoff annehmen zu müssen, während sich doch alle diese Verbindungen ohne Schwierigkeit von dem vieratomigen Kohlenstoff ableiten lassen. Obige Umsetzung wäre hiernach zu formuliren :

$$\mathrm{N}(\overset{'''}{\mathrm{C}}\mathrm{H}) + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}^2\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \mathrm{NH}^3 + \left.\begin{matrix}(\overset{'''}{\mathrm{C}}\mathrm{H})\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

und bildet einen einfachen Fall gegenseitiger Zersetzung. Die Ameisensäure wäre hiernach als das erste Anhydrid eines höheren Hydrats $\left.\begin{matrix}(\overset{'''}{\mathrm{C}}\mathrm{H})\\ \mathrm{H}^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$ zu betrachten. Das von Kay und von Bassett erhaltene s. g. basische Aethylformiat $\left.\begin{matrix}(\overset{'''}{\mathrm{C}}\mathrm{H})\\ 3\,\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\end{matrix}\right\}\Theta^3$ wäre von die-

Lallemand's Ansichten über die Constitution des Salzes sprechendes Argument ableiten. Freie Blausäure ist in der ursprünglichen schwach alkalischen Lösung des Kupfercyanürs in Cyankalium nicht vorhanden und könnte höchstens aus der Zersetzung eines Cyanürs durch gebildete Ameisensäure hergeleitet werden. Nun bildet sich aber letztere in unserem Falle durch Umsetzung von Cyankalium, und in dem Mafse, als sich Ameisensäure bildet, ist auch Kali zu deren Sättigung vorhanden. Ein Austreiben von Blausäure durch Ameisensäure ist also ausgeschlossen und das nach Lallemand's Ansicht mit Kupfercyanür verbundene Cyanammonium könnte nicht durch directe Vereinigung von Blausäure mit Ammoniak entstanden sein. An eine Zersetzung von Cyankalium durch Ammoniak ist natürlich nicht zu denken. Wollte man eine Zersetzung von Kupfercyanür annehmen, so müfste man zugleich die weitere Annahme machen, dafs dieses Cyanür, als Ausnahme unter den Kupfersalzen, seine Säure an das Ammoniak abgiebt, statt sich wie die anderen Kupfersalze direct mit demselben zu einem Metallamin zu verbinden. Uebrigens zeigen unsere directen Versuche, dafs Ammoniakflüssigkeit selbst in der Wärme das Kupfercyanür

---

sem Hydrat der normale Aether und demzufolge das Chloroform $(\overset{'''}{\Theta}H)Cl^3$ dessen normales Chlorid, denn der Aether entsteht nach der Gleichung :

$$(\Theta H)Cl^3 + 3(\Theta^2H^5)K\Theta = 3KCl + (\overset{'''}{\Theta}H).(\Theta^2H^5)^3\Theta^3.$$

Derartige Fälle, in welchen zusammengesetzte Radicale vorzugsweise Verbindungen von einem gewissen Grade der Sättigung bilden, obwohl die theoretisch erschlossene (und sich öfters nur in wenigen Verbindungen offenbarende) Atomicität eine unzweifelhaft höhere ist, sind wohl zu beachten, wenn es sich um die Frage handelt, ob bis jetzt unzerlegbare Radicale nicht eine höhere Atomicität besitzen können als diejenige, welche durch den Sättigungsgrad der vorzugsweise sich bildenden stabileren Verbindungen angezeigt scheint. *H. S.*

nicht zersetzt. Etwaiges Cyanammonium kann also weder von freier Blausäure noch von der Zersetzung eines Cyanürs abgeleitet werden, und wenn Lallemand jenes Salz dennoch in seiner Verbindung annehmen will, so hätte er die Berechtigung zu dieser Annahme erst dadurch zu erwerben, dafs er erklärt, wie dieses Salz in der betreffenden Flüssigkeit entstanden sein konnte.

Erhält man Kupfercyanür mit Ammoniak längere Zeit im Kochen, indem man von Zeit zu Zeit neues Ammoniak zufügt, so erhält man beim Erkalten der Lösung neben den violetten Blättchen stark glänzende, dunkelgrüne, etwa ein Millimeter grofse und sehr nett ausgebildete tetragonale Säulen, welche hauptsächlich die Combinationen $P . \infty P$ und $P . \infty P \infty$ zeigen. Dieselben setzen sich sehr leicht zu Boden und lassen sich ohne Schwierigkeit durch Abschlämmen von den leichten violetten Blättchen vollständig trennen. Das chemische Verhalten dieses grünen Salzes ist demjenigen der violetten Verbindung sehr ähnlich. Da das Salz beständig von gleicher Zusammensetzung und in denselben Krystallformen erhalten wird, so sprechen wir es als eine eigenthümliche chemische Verbindung von der Formel :

$$N^2H^6ЄuCy^2, 4 NH^3ЄuCy$$

an. Die Analyse gab im Mittel folgende Zahlen :

	berechnet		gefunden
6 NH³	120,0	17,7	17,4
5 Єu	317,0	55,2	55,15
6 Cy	156,0	27,1	—

Diese Verbindung ergänzt zwei Reihen von ammoniakalischen Kupfercyanürcyaniden, zu welchen das Material aus vereinzelten Untersuchungen von Monthier (Journ. de Pharm. XI, 257), Dufau (diese Annalen LXXXVIII, 278), Mills (Zeitschr. f. Chem. u. Pharm., 1862, 545) und Hilkenkamp (diese Annalen XCVII, 218) sich allmälig ange-

sammelt hat. Mit alleiniger Rücksicht auf das gegenseitige Verhältnifs von Ammoniak, Kupfercyanür und Kupfercyanid und ohne mit den Formeln eine Ansicht über die Constitution der Verbindungen anzudeuten, haben wir nämlich folgende zwei, von den zwei bekannten Kupfercyanürcyaniden sich ableitende Reihen von ammoniakalischen Verbindungen :

a.	$\text{GuCy}^2, 2\,\text{GuCy}, \text{H}^2\text{O}$ Duf.	*α.*	$\text{GuCy}^2, 4\,\text{GuCy}, \text{H}^2\text{O}$ Duf.
b.	$\text{GuCy}^2, 2\,\text{GuCy}, 2\,\text{NH}^3, \text{H}^2\text{O}$ Duf.	*β.*	$\text{GuCy}^2, 4\,\text{GuCy}, 2\,\text{NH}^3, \text{H}^2\text{O}$ Month.
c.	$\text{GuCy}^2, 2\,\text{GuCy}, 3\,\text{NH}^3$ Mills	*γ.*	—
d.	$\text{GuCy}^2, 2\,\text{GuCy}, 4\,\text{NH}^3$ Duf.	*δ.*	$\text{GuCy}^2, 4\,\text{GuCy}, 4\,\text{NH}^3$ Hilk.
e.	$\text{GuCy}^2, 2\,\text{GuCy}, 6\,\text{NH}^3$ Duf.	*ε.*	$\text{GuCy}^2, 4\,\text{GuCy}, 6\,\text{NH}^3$ Schiff u. Bechi.

Die Verbindung von Mills war vielleicht nur ein Gemenge von benachbarten Gliedern derselben Reihe.

Liefs man Kupfercyanür längere Zeit mit sehr überschüssigem Ammoniak kochen, so setzten sich beim Erkalten einige Male tief blaue Krystalle ab, welche an der Luft Ammoniak verloren und eine grünlichviolette Farbe annahmen. Der Rückstand hatte nahezu die Zusammensetzung :

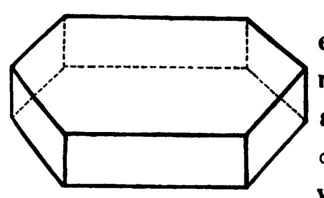
$$\text{N}^2\text{H}^6\text{GuCy}^2,\ 2\,\text{NH}^3\text{GuCy},$$

also entsprechend der Verbindung *d* von Dufau in der vorstehenden Zusammenstellung. Nach unserem Dafürhalten sind die ursprünglichen blauen Krystalle identisch mit der Verbindung *e* von Dufau, und es ist dieselbe wohl als ein Doppelsalz von Amicuprosoniumcyanür mit Amicupriconiumcyanür zu betrachten nach der Formel :

$$\text{N}\left\{\begin{matrix}\text{Gu}\\ \text{NH}^4\\ \text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{Cy}^2,\quad 2\,\text{N}\left\{\begin{matrix}\text{Gu}\\ \text{NH}^4\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Cy}.$$

Wir haben versucht, ähnliche Verbindungen mit den Cyanüren von Kobalt und Nickel darzustellen. Mit Cyannickel erhielten wir ein hellblaues, Cyan und Ammoniak enthaltendes Pulver, welches beim Erhitzen auf Platinblech verpufft und ein Gemenge von Nickeloxydul mit metallischem

Nickel zurückläfst. Aus der hellblauen ammoniakalischen Lösung der Verbindung konnten wir nichts Krystallisirtes erhalten und wir haben uns daher nicht weiter damit beschäftigt. — Kobaltcyanür, mit Ammoniak übergossen, zeigt ganz dieselben Erscheinungen wie andere Kobaltsalze unter denselben Umständen. Die Flüssigkeit absorbirt den atmosphärischen Sauerstoff mit grofser Schnelligkeit; man erhält zuerst eine gelbe, später braune, zuletzt carmoisinrothe Lösung. Ein Theil des Kobalts scheidet sich als Oxydulhydrat ab, vermischt mit rothen Krystallen, dem Cyanür der bekannten rothen Kobaltbase (Diamicobalticonium).



Schliefslich erwähnen wir noch eines in 4 bis 5 MM. breiten monoklinen Domen von nebenstehend abgebildeter Combination $0P.\infty P\infty.\infty P$. krystallisirten Salzes, welches sich aus demselben Kupferbade abgesetzt hatte, welches uns die violetten Krystallblättchen lieferte. Die Analyse dieser Krystalle führte zu der Formel :

$$KCy, 2\,ЄuCy + H^2Θ.$$

	Berechnet		Gefunden
2 Єu	126,8	48,4	48,5
Ka	39,2	14,9	15,2
3 Cy	78,0	29,8	—
$H^2Θ$	18,0	6,9	7,0
	262,0	100,0.	

Das perlmutterglänzende Salz verliert das Wasser bei 100° und wird dabei porcellanartig. Das wasserfreie Salz schmilzt bei höherer Temperatur ohne sich zu zersetzen; die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Das Salz ist in Wasser unlöslich, löst sich in Säuren unter

Zersetzung und giebt beim Kochen mit Ammoniak die violette Verbindung, welche den Ausgangspunkt für die hier mitgetheilte Untersuchung gebildet hatte.

Florenz, im November 1865.

Ueber einige neue Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure;

nach *A. Gautier* und nach *H. Gal.*

Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure mit anderen Wasserstoffsäuren haben gleichzeitig Gautier in Wurtz' und Gal in Cahours' Laboratorium untersucht; ihre Untersuchungen haben folgende Resultate ergeben.

Bei Versuchen, das Phosphocyanamin $P\begin{cases}Cy\\H\\H\end{cases}$ durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf Jodcyan entstehen zu lassen, fand Gautier *), dafs die Hauptreaction durch secundäre Reactionen complicirt wird, und er beobachtete dabei die Bildung eines phosphorfreien Körpers, welcher eine Verbindung von Cyanwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure zu sein schien. In der That läfst sich eine solche Verbindung auch direct darstellen : Bei dem gleichzeitigen Einleiten von getrocknetem Cyanwasserstoff- und Jodwasserstoffgas in einen grofsen Ballon verbinden sich beide Gase bei gewöhnlicher Temperatur zu einem sich an den Wandungen des

*) Bulletin de la Société chimique de Paris 1865, IV, 88.

Ballons absetzenden amorphen weifsen Körper; und dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Jodwasserstoffgas in, mit Eis abgekühlte wasserfreie Cyanwasserstoffsäure leitet, wo die Flüssigkeit bald zu einer fast weifsen Masse erstarrt. Die so erhaltene Verbindung wird durch Waschen mit Aether von einem etwaigen Ueberschufs einer ihrer Bestandtheile und von etwas freiem Jod befreit; sie ist dann fast rein, und man kann sie aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisiren. Sie bildet weifse Krystalle, die dem rhomboëdrischen Systeme anzugehören scheinen, ist geruchlos, schmeckt kühlend und salzig, dann etwas bitter, aber gar nicht sauer; sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, sehr wenig in Aether; sie scheint die Feuchtigkeit der Luft nicht erheblich anzuziehen. Sie ist nicht schmelzbar, kann aber in trockener Luft ohne erhebliche Zersetzung sublimirt werden; die Verflüchtigung scheint bei 350 bis 400° vor sich zu gehen, beginnt aber theilweise schon bei 180°. Bei längerem Erhitzen auf 150° wird sie graulich und wie erdig; durch Sonnenlicht wird sie nicht verändert. — Nach Gaútier hat diese Verbindung die Zusammensetzung $\mathrm{GNH_2J}$ und er betrachtet sie nach ihren Eigenschaften als $N\begin{cases}\mathrm{GH'''}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{J}\end{cases}$, Jodammonium in welchem 3 At. Wasserstoff durch das Radical GH''' ersetzt seien. In dieser Verbindung sind alle Eigenschaften des Cyans oder der Cyanwasserstoffsäure verschwunden. Die wässerige Lösung verhält sich gegen Reagenspapiere neutral oder fast neutral, nimmt aber allmälig saure Reaction an; in der wässerigen Lösung läfst sich keine Spur Cyanwasserstoffsäure nachweisen. Wird die gepulverte Verbindung mit sehr wenig Wasser befeuchtet einige Zeit erhitzt, so giebt sie Krystalle von Jodammonium und an der Wandung der Röhre setzt sich Ameisensäure in Tröpfchen ab. Nach Gautier geht die Einwirkung des Wassers vor sich gemäfs der Gleichung :

$$N\begin{cases}\Theta H''' \\ H \\ J\end{cases} + 2\,H_2\Theta = N\begin{cases}H_2 \\ H \\ J\end{cases} + \Theta H_2\Theta_2.$$

Bei Behandlung mit verdünnter Kalilauge entwickelt die Verbindung sofort ihren ganzen Stickstoffgehalt in der Form von Ammoniak; es bilden sich Jodkalium und ameisensaures Kali, aber nicht die geringste Menge Cyankalium. Salpetersaures Silber fällt den ganzen Jodgehalt aus; dem Jodsilber ist eine weifse, in einem Ueberschufs von Wasser lösliche Verbindung beigemengt. Platinchlorid wird theilweise reducirt; zugleich bildet sich ein gelblicher krystallinischer, noch nicht analysirter Körper.

Bromwasserstoffsäure wirkt auf Cyanwasserstoffsäure wie die Jodwasserstoffsäure ein; über die resultirende Verbindung liegen noch keine weiteren Angaben Gautier's vor.

Nach Gal *) wird bei dem Einleiten von sorgfältig getrocknetem, kein freies Brom enthaltendem **) Bromwasserstoffgas in Cyanwasserstoffsäure, die in einer Kältemischung steht, das Gas gröfstentheils absorbirt; die Flüssigkeit wird opalisirend und später zu einer sehr leichten festen Masse. Letztere Verbindung verliert bei dem Verweilen im leeren Raum über Aetzkali den etwaigen Ueberschufs des einen der zu ihrer Darstellung angewendeten Körper, und bildet dann kleine gelblich-weifse, zum Wasser grofse Verwandtschaft habende Körner von der Zusammensetzung C_2NH, HBr :

gefunden :	11,0 pC. C;	2,0 pC. H;	74,3 pC. Br;
berechnet :	11,1 „ „;	1,8 „ „;	74,1 „ „.

---

*) Compt. rend. LXI, 643.

**) Bromwasserstoffsäure- und Jodwasserstoffsäuregas werden nach Gal von freiem Brom und Jod am Besten in der Art befreit, dafs man sie über Bimsstein streichen läfst, welcher mit Wasser getränkt ist, das rothen Phosphor suspendirt enthält.

Diese Verbindung ist fast unlöslich in Aether und in Chloroform. Wird sie in einem Glasröhrchen mit der eben nöthigen Menge Wasser durchfeuchtet, so macht sich eine ziemlich starke Wärmeentwickelung bemerklich; die sauer gewordene Flüssigkeit wird dann durch salpetersaures Silber gefällt und die Verbindung hat sich zu Bromwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure zersetzt, aber nach einiger Zeit ist die letztere verschwunden und zu ameisensaurem Ammoniak umgewandelt. Kali wirkt auf die Verbindung noch energischer ein als Wasser; unter Ammoniakentwickelung bilden sich sofort Bromkalium und ameisensaures Kali.

Trockenes, kein freies Jod enthaltendes Jodwasserstoffgas verhält sich gegen Cyanwasserstoffsäure wie das Bromwasserstoffgas, und vereinigt sich noch leichter mit derselben. Das Product ist weifs, in kleinen Warzen krystallisirt; es wird wie das im Vorhergehenden besprochene gereinigt. Es ist der Formel C_2NH, HJ entsprechend zusammengesetzt :

gefunden : 8,0 pC. C und 1,5 pC. H;
berechnet : 8,1 „ „ „ 1,3 „ „ .

Wasser und Kali zersetzen diese Verbindung in entsprechender Weise wie die vorhergehende; es bilden sich Jodwasserstoff oder Jodkalium und ameisensaures Ammoniak :

$$C_2NH, HJ + 4HO = NH_3, HO, C_2HO_3 + HJ.$$

Chlorwasserstoffgas wird durch wasserfreie Cyanwasserstoffsäure kaum absorbirt; bei längerem Einleiten des ersteren verflüchtigte sich die ganze Menge der letzteren, obgleich sie bei — 10° erhalten wurde.

G a l bezieht diese Verbindungen auf den Typus NX_3, mit den Formeln $N\{C_2H_2Br$ und $N\{C_2H_2J$. Er versuchte, von der Cyanwasserstoffsäure ausgehend auch Verbindungen zu erhalten, die der allgemeinen Formel $N\{C_2H\,B\,C$ entsprechen, wo B und C elementare Atome oder Atomgruppen bedeuten. Versuche, die Cyanwasserstoffsäure mit den Jod-

und Bromverbindungen des Aethyls und des Methyls zu vereinigen, waren erfolglos. Aber die Vereinigung mit den entsprechenden Verbindungen von Säureradicalen gelang; durch Mischen gleicher Aequivalente wasserfreier Cyanwasserstoffsäure und Bromacetyl wurde ein schwach-gelblicher starrer Körper erhalten, der sich schon bei 100° zersetzt. Mit der Untersuchung dieser und ähnlicher Verbindungen ist Gal noch beschäftigt.

Neue Bildungsweise des Dioxymethylens;

von *W. Heintz.*

Das von Butlerow *) durch anhaltende Einwirkung von Wasser auf essigsaures Methylglycol bei einer Temperatur von 100° C., ferner durch Erhitzen eines Gemisches von gleichen Aequivalenten Jodmethylen und oxalsaurem Silber mit überschüssigem Sand, oder von Silberoxyd und Jodmethylen unter Steinöl, sowie durch Einwirkung von Jodphosphor auf Mannit zuerst dargestellte Dioxymethylen ist seitdem meines Wissens bei anderen Zersetzungsprocessen nur von mir **) als Zersetzungsproduct der Aethoxacetsäure aufgefunden worden. Aufserdem ist ferner ebenfalls von mir ***) die Beobachtung mitgetheilt worden, dafs bei Erhitzung der Triglycolamidsäure mit Schwefelsäurehydrat sich ein sehr heftig riechender Dampf entwickelt, von dem ein

) Diese Annalen CXI, 242.

**) Pogg. Ann. CXIV, 440*.

***) Diese Annalen CXXXVI, 222*.

Theil sich zu einem festen weifsen Sublimat verdichtet, der alle Eigenschaften des Dioxymethylens besitzt.

Der Umstand, dafs nun schon zwei Fälle bekannt waren, bei denen Glycolylverbindungen und zwar von sehr verschiedener Natur zur Bildung von Dioxymethylen Anlafs geben, führte mich zu der Meinung, dafs vielleicht alle Glycolylverbindungen unter günstigen Umständen diese Substanz liefern können. In Folge dessen unterwarf ich glycolsaure und diglycolsaure Salze der Einwirkung der Säure, durch welche sich diese Substanz aus Triglycolamidsäure bilden läfst, der Schwefelsäure. Ein Versuch, der ganz einfach in einem Reagirglase ausgeführt wurde, lehrte in der That, dafs sowohl diglycolsaurer Kalk, als glycolsaurer Kalk und glycolsaures Kupfer mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt den stark reizenden Geruch des Dioxymethylens entwickele und dafs dabei auch ein festes weifses Sublimat gebildet wird, welches diesen Geruch ebenfalls besitzt.

Dieser Umstand war die Verlassung, zu versuchen, ob diese Zersetzungsweise zur Darstellung des Dioxymethylens angewendet werden könne, und glaube ich in der That, dafs die Methode, vorher bei 100° C. getrockneten glycolsauren und diglycolsauren Kalk mit etwa dem sechs- bis achtfachen Gewicht Schwefelsäurehydrat bei einer Temperatur von 170 bis 180° C. zu erhitzen, bis die ersten Spuren auch eines flüssigen Destillates bemerkt worden, eine hinreichende Ausbeute liefert. Erhitzt man zu lange, so findet sich im Destillat so viel Schwefelsäure, dafs das Dioxymethylen davon gelöst wird. Erhitzt man diese Lösung bis 150° C., so sublimirt zwar Dioxymethylen, aber nur eine sehr geringe Menge, weil die Schwefelsäure zersetzend auf dasselbe einwirkt. Diefs ergiebt sich namentlich daraus, dafs die hierbei zurückbleibende Säure sich schwarz färbt.

Dasselbe mufs auch der Fall sein bei der Darstellung selbst. In der That schwärzt sich auch die Schwefelsäure, welche bei 170 bis 180° auf glycolsauren oder diglycolsauren Kalk einwirkt. Es entwickelt sich dabei schweflige Säure.

Diefs war der Grund, wefshalb ich meinte, wenn an Stelle der oxydirenden Schwefelsäure eine andere stark Wasser anziehende Säure, die aber nicht oxydirend wirken könne, angewendet würde, die Ausbeute an Dioxymethylen eine noch gröfsere sein werde. Defshalb habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, glycolsauren oder diglycolsauren Kalk durch Erhitzen mit Phosphorsäure, die bis zum Kochpunkt von 200 bis 210° C. eingedickt worden war, zu zersetzen. Hierbei entwickelt sich in der That der heftige Geruch des Dioxymethylens und diese Substanz setzt sich an den kalten Theilen des Apparates an. Allein die Menge dieses Körpers, die sich bildet, war stets nur sehr gering.

Deshalb kehrte ich zur Anwendung der Schwefelsäure zu besagtem Zweck zurück. Aber auch in diesem Falle gelangte ich nur zu einer geringen Ausbeute, die bei allen meinen vielfach abgeänderten Versuchen höchstens den vierten Theil der theoretisch erwarteten Menge betrug.

Die glycolsaure und diglycolsaure Kalkerde können sich nämlich durch die Einwirkung der Schwefelsäure nach den Gleichungen :

1) $C^4H^6CaO^6,\ 3\,SH^2O^4 = 2\,CO,\ 2\,SH^4O^5,\ SCaO^4,\ C^2H^4O^2$

2) $C^4H^4CaO^5,\ 2\,SH^2O^4 = 2\,CO,\ SH^4O^5,\ SCaO^4,\ C^2H^4O^2$

zersetzen.

In der That entwickelt sich beim Erhitzen dieser Mischungen eine reichliche Menge eines mit blauer Flamme brennenden und dabei in Kohlensäure übergehenden Gases.

Wenn daher diese Zersetzung ihrer ganzen Dauer nach gemäfs diesen Gleichungen vor sich ginge, so müfsten aus

dem bei 190° C. getrockneten glycolsauren Kalk 31,6 pC. und aus dem ebenso getrockneten diglycolsauren Kalk 34,9 pC. Dioxymethylen entstehen. Die höchste Ausbeute aber, welche ich erreichte, betrug bei Anwendung des glycolsauren Kalks nur 6 und mittelst des diglycolsauren Kalks 8,2 pC.

Die Methode, welche diese Resultate lieferte, war folgende : In einer geräumigen tubulirten Retorte wird der glycolsaure oder diglycolsaure Kalk, der vorher bei 190° C. anhaltend getrocknet worden ist, mit dem sechs- bis achtfachen Gewicht englischer Schwefelsäure übergossen, und bei gelinder Wärme unter Umschütteln die Umsetzung des glycolsauren Kalks in Glycolsäurehydrat und schwefelsauren Kalk vollendet. In den Tubulus wird darauf ein in die Mischung tauchendes Thermometer befestigt und der weite Hals der Retorte mittelst eines Korks mit einer Vorlage luftdicht verbunden, deren andere Oeffnung ebenfalls ein weites Rohr trägt, das im Bauche eines Kolbens mündet. Ueber das Thermometer zieht man ein Papier, welches man so einknifft, dafs es die Retorte rauchmantelartig umgiebt, um auch dem oberen Theil der Retorte etwas Wärme mitzutheilen und dadurch zu verhindern, dafs sich das Dioxymethylen schon in diesem Theile derselben absetzen könne. Man erhitzt nun die Mischung der Schwefelsäure mit dem Kalksalz ziemlich rasch bis zu der Temperatur von 170 bis 180°, damit das Dioxymethylen, welches sich bildet, möglichst bald der Einwirkung der es allmälig zersetzenden Schwefelsäure entzogen werde. Andererseits mufs auch zu schnelle Erhitzung vermieden werden, weil dann das sich massenhaft entwickelnde Kohlenoxydgas auch Dioxymethylen in reichlicher Menge mit fortreifsen könnte. Die Erhitzung mufs so geleitet werden, dafs sich in dem vorgelegten Kolben nur Spuren davon absetzen. Sobald man in dem Halse der Retorte sich die ersten Spuren einer Flüssigkeit absetzen sieht, unterbricht man den

Procefs, sammelt von dem Sublimat so viel als möglich durch Herausschaben und reibt endlich den Retortenhals mit einer kleinen Menge durchgeglühten Asbests vollkommen aus. Das was aus dem Glasrohr und der Vorlage durch Abkratzen nicht direct gesammelt werden kann, wird durch Schütteln mit Wasser und einer kleinen Menge geglühten Sandes herausgespült und die ganze Menge der Substanz zerrieben und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Endlich wird die über Schwefelsäure vollkommen getrocknete Substanz in einem trockenen Glasrohr bei 150° C., sublimirt.

Allerdings bleibt die Ausbeute an Dioxymethylen bei Anwendung dieser Methode weit hinter der theoretisch erwarteten zurück. Allein die dabei zu verwendenden Materialien sind verhältnifsmäfsig leicht und zu ziemlich niedrigen Preisen zu beschaffen. Man kann Monochloressigsäure durch Kochen mit Aetzkalk in Chlorcalcium, glycolsauren und diglycolsauren Kalk überführen, aus dem Gemisch so viel dieser letzteren Salze herauskrystallisiren lassen, als möglich, die dann eingedampfte Mutterlauge mit Alkohol fällen und das Filtrat nach der Verdampfung bis auf ein kleines Volum noch einmal eben so behandeln. Die ausgeprefsten Niederschläge werden dann mit den ebenfalls ausgeprefsten, schon aus der wässerigen Lösung abgeschiedenen Salzen vereinigt und so oft umkrystallisirt, bis in dem ausgeprefsten Kalksalz kein Chlor mehr zu entdecken ist. Das so erhaltene Gemisch von glycolsaurem und diglycolsaurem Kalk kann, bei 190° C. getrocknet, unmittelbar der Zersetzung durch Schwefelsäure unterworfen werden.

Schliefslich füge ich noch die analytischen Belege bei, durch welche erwiesen wird, dafs die in der beschriebenen Weise durch Schwefelsäure und Phosphorsäure gewonnene Substanz wirklich Dioxymethylen ist.

I. 0,2192 Grm. des durch Schwefelsäure erzeugten Dioxymethylens lieferten 0,3154 Kohlensäure und 0,1365 Wasser.

II. 0,2586 Grm. des mittelst Phosphorsäure erhaltenen 0,374 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	39,24	39,45	40,00	2 G
Wasserstoff	6,92	6,83	6,67	4 H
Sauerstoff	53,84	53,72	53,33	2 Θ
	100,00	100,00	100,00.	

Halle, den 18. December 1865.

Untersuchungen über die Dichtigkeit des Ozons;

von *J. L. Soret* *).

Was man jetzt über die volumetrischen Beziehungen des Ozons weifs **), läfst sich im Folgenden zusammenfassen :

1) Der gewöhnliche Sauerstoff erleidet bei dem Ozonisiren — d. h. bei der theilweisen Umwandlung zu Ozon, z. B. durch Electrisiren — eine Volumverminderung.

2) Behandelt man ozonhaltigen Sauerstoff mit Jodkalium und anderen oxydirbaren Körpern, so verschwindet das Ozon, ohne dafs eine Aenderung in dem Volum des Gases beobachtet würde.

*) Compt. rend. LXI, 941.

**) Vgl. meinen Aufsatz über die volumetrischen Beziehungen des Ozons (diese Ann. CXXX, 95).

3) Bei Einwirkung von Hitze erleidet ozonhaltiger Sauerstoff eine Ausdehnung, welche dem Volum der Sauerstoffmenge gleich ist, die das Gas an Jodkalium hätte abgeben können.

Diese Thatsachen führen zu der Vermuthung, dafs das Ozon ein allotropischer Zustand des Sauerstoffs sei, beruhend auf der Gruppirung mehrerer Atome dieses Körpers zu einem Molecul. Eine der einfachsten Hypothesen in dieser Beziehung ist die, die ich schon früher*) angedeutet habe und nach welcher man das Molecul des gewöhnlichen Sauerstoffs als aus 2 Atomen dieses Elementes gebildet (OO) und das Molecul des Ozons als aus 3 Atomen Sauerstoff bestehend (OO, O) zu betrachten hat. Dann wäre in dem Ozon ein dem seinigen gleiches Volum gewöhnlichen Sauerstoffs enthalten; bei der Einwirkung von Jodkalium gäbe es 1 At. Sauerstoff ohne Aenderung seines Volums ab; bei der Einwirkung von Hitze würde es eine der Hälfte seines Volums gleiche Ausdehnung erleiden. Seine theoretische Dichtigkeit müfste in diesem Falle die $1^1/_2$ fache von der des Sauerstoffs, also = 1,658 sein.

Aber die bis jetzt bekannten Thatsachen sind auch vollkommen verträglich mit anderen Hypothesen, welche andere Moleculargruppirungen als die eben angegebene annehmen. Um die Frage zu entscheiden, ist es also nöthig, die Dichtigkeit des Ozons durch den Versuch zu bestimmen.

Hierzu kann man nicht durch directe Wägungen gelangen, weil man das Ozon nicht im Zustande der Reinheit darstellen, sondern nur Gemische bereiten kann, in welchen dieses Gas in verhältnifsmäfsig kleiner Menge enthalten ist. Andererseits können die oxydirbaren Körper, wie das Jodkalium, die arsenige Säure u. a., keinen Anhaltspunkt für die

---

*) Diese Annalen CXXX, 101.

Bestimmung der Dichtigkeit des Ozons geben, weil sie es ohne Volumänderung zerstören.

Aber wenn man einen Körper fände, welcher wirklich das Ozon ohne es zu zersetzen absorbirte und dabei nicht zugleich den gewöhnlichen Sauerstoff absorbirte, so könnte man die Volumverminderung, welche ein Theil des Gases bei Behandlung mit diesem Körper erlitte, mit der Menge Sauerstoff vergleichen, welche ein anderer Theil des Gases an Jodkalium abträte, oder mit der Volumvergröfserung, welche durch Hitze bewirkt würde.

Osann hat einen Körper namhaft gemacht, welcher die Eigenschaft besitze, das Ozon unter Volumverminderung verschwinden zu lassen : nämlich eine Auflösung von Bleiglätte in Aetzkali. Ich habe einige Bestimmungen mit diesem Reagens gemacht; ich habe in der That eine kleine Volumverminderung beobachtet, aber die Resultate dieser Versuche zeigen untereinander keine Uebereinstimmung. Ich glaube, dafs dieser, wenig bestimmte, Körper auf das Ozon eine complicirte Einwirkung ausübt, dafs er wirklich einen Theil des Ozons ohne Zersetzung desselben absorbirt, aber dafs zugleich das als Lösungsmittel dienende Aetzkali eine gewisse Menge Ozon zerstört. Denn das Kali wirkt auf das Ozon ähnlich wie die Hitze, nämlich eine Volumvergröfserung bedingend *).

Ich habe zwei andere Körper gefunden, die sich viel besser für diese Bestimmungen eignen, nämlich das Terpentinöl und das Zimmtöl.

Behandelt man ozonisirten Sauerstoff mit Terpentinöl, so verschwindet das Ozon; es bildet reichliche, so dichte Dämpfe, dafs sie in einem Kolben von $^1/_4$ Liter das directe Sonnen-

---

*) Vgl. diese Annalen CXXX, 100.

licht nicht hindurchgehen lassen. Läfst man den Kolben ruhig stehen, so senkt sich diese Wolke bald allmälig; in dem oberen Theil des Kolbens wird es zuerst klar und an der Grenze der Dampfschichte sieht man im durchgehenden Lichte schöne Regenbogenfarben. Das Zimmtöl bildet auch Dämpfe, die aber viel weniger reichlich auftreten.

Mifst man das Gasvolum vor und nach der Einwirkung eines dieser beiden flüchtigen Oele, so findet man, dafs dabei eine beträchtliche Volumverminderung stattgefunden hat. Es ist somit natürlich zu vermuthen, dafs das Ozon vollständig absorbirt worden sei.

In einer ersten Versuchsreihe verglich ich diese Volumverminderung, die ich in einem 250 Cubikcentimeter fassenden und durch Electrolyse dargestellten, ozonisirten Sauerstoff enthaltenden Kolben mafs, mit der Menge Sauerstoff, welche ein anderer Kolben von 250 CC. Inhalt, der mit demselben Gas gefüllt war*), an Jodkalium abgab. Dieses Verfahren bietet einige Uebelstände. Die Analyse mittelst Jodkalium giebt die Menge des absorbirten Sauerstoffs nach Gewicht; man mufs somit das Volum berechnen, welches dieses Gewicht Sauerstoff unter den Bedingungen der Temperatur und des Drucks einnähme, unter welchen sich das in dem anderen Kolben gemessene Gas befindet. Nun bietet diese Rechnung einige Unsicherheit, weil das Gas ein Gemische von Wasserdampf und Terpentinöldampf enthält. Aufserdem liefs der Apparat nicht zu, die Volumverminderung ohne Aenderung des Drucks zu messen, was eine neue etwas unsichere Correction nöthig machte. Wie dem auch sei : es wurde nach diesem Verfahren gefunden, dafs die auf der Absorption

---

*) Die Verfahren zur Messung der Gase und zur Analyse derselben waren ganz die schon früher von mir angewendeten (vgl. a. a. O. S. 96).

durch das flüchtige Oel beruhende Volumverminderung nahezu das Doppelte von dem Volum ist, welches der durch das Jodkalium absorbirte Sauerstoff einnehmen würde; was mit der Hypothese in Einklang steht, dafs die Dichtigkeit des Ozons $1^1/_2$ mal so grofs sei als die des gewöhnlichen Sauerstoffs. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Versuche; die erste Columne giebt an, welches flüchtige Oel als Absorptionsmittel angewendet wurde; die zweite Columne die durch die Einwirkung dieses Oels hervorgebrachte Volumverminderung; die dritte Columne die Hälfte von dieser Volumverminderung (oder das nach der Hypothese, um deren Prüfung es sich handelt, berechnete Volum des durch Jodkalium absorbirbaren Sauerstoffs); die vierte Columne das bei der Analyse gefundene Volum des durch Jodkalium absorbirbaren Sauerstoffs, und die fünfte Columne die Differenz zwischen den beiden letzteren Gröfsen.

Absorbirende Substanz	Volumverminderung	Vol. d. durch Jodkalium absorbirten Sauerstoffs		
		berechnet	gefunden	Differenz
Terpentinöl	9,4cc	4,7cc	3,87cc	— 0,83cc
„	8,0	4,0	3,42	— 0,58
„	7,6	3,8	2,89	— 0,91
„	6,8	3,4	3,06	— 0,34
Zimmtöl	7,4	3,7	3,10	— 0,60

Die Differenz zwischen den berechneten und den beobachteten Zahlen ist ziemlich beträchtlich; doch glaube ich, dafs man sie als auf den zahlreichen Fehlerquellen beruhend betrachten mufs, welche dieses Versuchsverfahren bietet.

Einen grofsen Theil der Fehlerquellen dieses Verfahrens vermeidet man, indem man die Versuche in folgender Weise anstellt. Man füllt zwei graduirte Kolben, mit langem Hals und deren jeder etwa 230cc fafst, mit ozonisirtem Sauerstoff von derselben Darstellung, und man mifst das Gasvolum in den beiden Kolben über Wasser. Dann läfst man das flüchtige Oel in dem einen der Ballons wirken, während man das

in dem anderen Ballon enthaltene Ozon durch Hitze zerstört*); man mifst wiederum das Gasvolum bei derselben Temperatur und unter demselben Druck wie zuvor. Für die Volumvergröfserung in dem zweiten Ballon hat man keine Correction anzubringen; aber die Volumverminderung in dem ersten ist für die Einwirkung des flüchtigen Oels (bezüglich der Spannkraft, des Einflusses auf die Capillarität u. a.) zu corrigiren. Zur Ermittelung dieser Correction läfst man auch in den zweiten Kolben, in welchem das Ozon durch Hitze zerstört wurde, flüchtiges Oel eintreten und bestimmt die kleine Volumänderung, welche hierdurch hervorgebracht wird.

Die Resultate, welche ich nach diesem Verfahren erhalten habe, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt, bezüglich deren Columnen das eben Angegebene gilt:

Absorbirende Substanz	Volumverminderung durch das flücht. Oel	Volumvergröfserung durch Erhitzen		
		berechnet	gefunden	Differenz
Terpentinöl	6,8cc	3,40cc	3,77cc	+ 0,37cc
"	5,7	2,85	3,20	+ 0,35
Zimmtöl	5,8	2,90	3,14	+ 0,24
Terpentinöl	5,6	2,80	3,32	+ 0,32
"	6,7	3,35	3,30	− 0,05
Zimmtöl	6,9	3,45	3,45	0,00
"	5,7	2,85	2,72	− 0,13

Diese Resultate — namentlich die der drei letzten Versuche, zu welchen ich am Meisten Zutrauen habe — stimmen, wie man sieht, sehr gut mit der von uns zu Grunde gelegten Hypothese überein. *Die Dichtigkeit des Ozons wäre also anderthalbmal so grofs als die des gewöhnlichen Sauerstoffs.*

Ich beabsichtige, diese Resultate durch Versuche über die Diffusion des Ozons mittelst eines Apparates zu controliren, welchen ich jetzt construiren lasse.

---

*) Bezüglich des Verfahrens vgl. meinen früheren Aufsatz (a. a. O. S. 98).

Ueber den Boronatrocalcit und dessen Analyse;
von Dr. *G. Lunge.*

In Stohmann's Bearbeitung von Muspratt's technischer Chemie (zweite Auflage Bd. I, S. 1105) ist eine gröfsere Anzahl von Analysen verschiedener Arten von Boronatrocalcit angeführt, und ist zugleich bemerkt, dafs nach Kraut (Arch. Pharm. LXII, 125) die Zusammensetzung der sämmtlichen von den verschiedenen Fundorten stammenden Mineralien dieses Namens sich auf die Formel $NaO . 2BO_3 + 2CaO . 3BO_3 + 15HO$ zurückführen lasse*). Da mir nun eine Probe dieses Minerales in die Hände kam, welche bei sorgfältiger Analyse nicht in Uebereinstimmung mit dieser Formel zu bringen war, so rechnete ich sowohl die von Stohmann a. a. O., als auch die in Richardson and Watts Chemical Technology, Vol. I, part IV, p. 209 ff. angeführten Analysen nach, und kam dadurch zu einer von Kraut abweichenden Schlufsfolgerung. Seine Formel nämlich stimmt, wie ich unten erweisen werde, nur in einigen Fällen, während bei der Mehrzahl der Proben sowohl der Gehalt an Borsäure, als das Verhältnifs zwischen Kalk und Natron ganz unvereinbar damit ist. Der Gehalt an Borsäure steigt zuweilen (wie auch in meiner Analyse) bis zu 2 Aequivalenten BO_3 für jedes Aequivalent der Basen; öfter aber fällt er selbst noch unter den von Kraut's Formel verlangten herab; ebenso schwankt das Verhältnifs zwischen Natron und Kalk sehr bedeutend, so dafs man meiner Ansicht nach davon absehen mufs, eine gemeinsame Formel für die mit den Namen Boronatrocalcit, Tiza, Hydroboracit u. s. w. belegten Mineralien zu finden.

*) Kraut's Abhandlung selbst habe ich nicht einzusehen Gelegenheit gehabt.

Das mir in gröfserer Menge zur Disposition stehende Mineral, aus Chile stammend, zeigte ganz die in den Büchern als characteristisch dafür angegebenen Merkmale. Es erschien in den bekannten Knollen, welche durch anhängende erdige Bestandtheile sämmtlich ein sehr unscheinbares Ansehen haben, aber beim Auseinanderbrechen ein schönes, strahlig-krystallinisches, seideglänzendes Gefüge zeigen; die Farbe ist fast rein weifs. Zuweilen ist der Ueberzug der Knollen nur ein ganz unmerklich dünner von erdiger Substanz, häufig aber findet sich darunter eine ziemlich dicke Rinde eines krystallinischen, durchscheinenden Minerales, welches sich sowohl durch sein ganzes Aussehen, namentlich aber durch seine viel gröfsere Härte von dem Boronatrocalcit so deutlich unterscheidet, dafs man sie mit gröfster Leichtigkeit mechanisch trennen kann; der Kern der Knollen besteht immer aus dem letzteren. Diese Rinde scheint aus Glauberit zu bestehen; ich fand darin keine Borsäure, wohl aber Schwefelsäure, Kalk und Natron; quantitativ habe ich sie nicht analysirt.

Das rein herausgeschälte Mineral löst sich vollkommen klar in Säuren auf und giebt durchaus keinen „erdigen Rückstand.“ Ebensowenig konnte ich darin auch nur Spuren von Schwefelsäure, Chlor, Phosphorsäure, Kohlensäure, Thonerde, Eisen oder Mangan finden. Wenn aber einige der Analysen Sand, Schwefelsäure und Chlor (oder Glaubersalz und Kochsalz) anführen, so war in diesen Fällen wahrscheinlich die mechanische Isolirung des Minerales von seinen Krusten nicht ausgeführt worden, oder dieselbe war nicht so genau auszuführen, wie es in meinem Falle möglich war.

Zur Ausführung der Analyse wurde nach Bestimmung des Wassergehaltes das fein gepulverte Mineral nach Rose's Vorschrift im Platintiegel mit Flufssäure digerirt und dann mit Zusatz von destillirter Schwefelsäure zur Trocknifs abge-

dampft, zuletzt die Hitze bis zum Glühen gesteigert. Dann wurde in heifsem Wasser mit Zusatz von Salzsäure gelöst, Ammoniak bis zur Neutralisation zugesetzt, mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert und der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Aus dem Filtrat wurde die Magnesia durch phosphorsaures Natron wie gewöhnlich gefällt. Es ergab sich aber bei der Probe, dafs, wenigstens zur Kalkbestimmung, die lästige Operation der Austreibung der Borsäure als Fluorborgas ganz unterbleiben kann; das Mineral löst sich mit gröfster Leichtigkeit in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, namentlich bei mäfsigem Erwärmen, und die Bestimmung des Kalks in dieser Lösung durch Oxalsäure giebt ganz übereinstimmende Resultate mit der nach der zuerst beschriebenen Methode ausgeführten Analyse.

Die Magnesia versuchte ich nicht, auch in dieser Lösung noch einmal zu bestimmen, da bei ihrer geringen Menge ein entscheidendes Resultat doch nicht zu erwarten war; ich sehe aber kein Hindernifs, ihre Bestimmung in dieser vereinfachten Weise vorzunehmen, zumal eben die vorkommende Menge derselben so gering ist das sie defshalb für technische Zwecke, selbst wenn sie vorkommt, übersehen werden darf; so ist für solche Zwecke die Behandlung mit Flufssäure durchaus entbehrlich und die Analyse wird dadurch sehr vereinfacht *).

Zur Bestimmung des Natrons ermittelte ich die Sättigungscapacität der Basen zusammengenommen, indem ich das Mineral in einer gemessenen Normalsalpetersäure löste und mit Normalnatronlauge zurücktitrirte, bis die hellrothe Farbe der Lackmustinctur in Violett überging, was mit grofser

*) In den bei Stohmann angeführten Analysen findet sich übrigens gar keine Magnesia; nur eine bei Richardson hat gleichfalls einen sehr unbedeutenden Gehalt daran.

Schärfe unterscheidbar ist. Von der so gefundenen Menge Normalsäure zog ich so viel ab, als der oben gefundenen Menge von Kalk und Magnesia entsprach, und berechnete den Rest auf Natron. Das Verfahren ist nicht nur im Princip richtig, sondern giebt auch bei der Ausführung völlig übereinstimmende Resultate; es ist ungemein leicht und schnell auszuführen, und wegen seiner Einfachheit wohl auch genauer, als das Erhitzen mit Salmiak und Auffangen des Ammoniaks u. dgl. mehr, kann also nicht nur für technische, sondern auch für wissenschaftliche Zwecke empfohlen werden.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs man dabei nur die mit der Borsäure verbundenen Basen bestimmt; wenn Schwefelsäure oder Chlor vorkommen, so mufs man diese in besonderen Portionen bestimmen und das auf sie fallende Natron besonders berechnen.

Meine Resultate waren :

	I	II	Mittel
Wasser*)	36,89	36,80	36,85
Kalk	12,60	12,78	12,69
Magnesia	0,50	—	0,50
Natron	—	—	5,58
Borsäure	—	—	44,38
			100,00.

Der Kalk war in I nach Austreibung des Bors, in II durch directes Auflösen in Salzsäure bestimmt. Als zur Sättigung sämmtlicher Basen erforderlich ergaben sich, auf 1 Grm. Substanz berechnet, 6,62, 6,54, im Mittel 6,58 CC. Normalsalpetersäure. Davon abgezogen 4,53 (für 12,69 CaO) und 0,25 (für 0,50 MgO), bleibt ein Rest von 1,80, welcher 5,58 Natron entspricht. Die Borsäure wurde durch Differenz gefunden, was bei der Abwesenheit aller störenden Substanzen

*) Davon 24,2 pC. schon bei scharfem Trocknen entweichend.

und bei der Uebereinstimmung der Analysen hinreichende Genauigkeit darbietet.

Die Basen scheinen durchweg mit 2 BO_3 verbunden zu sein, denn

12,69 Grm.	Kalk erfordert	31,54	Borsäure
0,50 „	Magnesia erfordert	0,87	„
5,58 „	Natron „	12,53	„
		44,94	„ ,

was mit der gefundenen Zahl 44,38 sehr nahe übereinstimmt. Das Aequivalent des Bors ist dabei zu 10,8 angenommen; nimmt man es zu 11,0 an, so ändert diefs das Resultat nur ganz unerheblich.

Wenn man die Wassermenge auf die Borsäure berechnet, so kommen ziemlich genau 3 Aequivalent Wasser auf jedes Aequivalent des letzteren (genau 28,9 statt 27).

Die gefundene Zusammensetzung stimmt sehr nahe mit der Formel

$$2\,(NaO,\,2\,BO_3) + 5\left(\begin{matrix}CaO\\MgO\end{matrix}\right\}2\,BO_3\Big) + 42\text{ aq.}$$

überein, wie folgende Tabelle zeigt; in ihr ist für Kalk und Magnesia vereinigt ein Aequivalent nach Mafsgabe der Analyse angenommen, nach welcher 1 Theil Magnesia auf 18 Theile (genau 18,1) Kalk kommt.

	Aeq.	Berechnet	Gefunden
2 NaO	62	5,82	5,58
$5\left\{\begin{matrix}CaO\\MgO\end{matrix}\right\}$	138	12,95	13,19
14 BO_3	487,2	45,74	44,38
42 HO	378	35,49	36,85
	1065,2	100,00	100,00.

Jedenfalls ist so viel festzuhalten, dafs in der von mir untersuchten Probe 1 Sauerstoff der Basen auf 6 der Borsäure kommt, während K r a u t's Formel beim Natron zwar 1 : 6, beim Kalk aber 2 : 9 verlangt. Wenn wir die bisher veröffentlichten Analysen durchgehen, so zeigen die beiden von

Ulex und die von Allan Dick ziemliche Uebereinstimmung mit Kraut's Formel; in den beiden von How stimmt das Verhältnifs der Sauerstoffäquivalente mit ihr überein, aber nicht ganz das des Kalks zum Natron. Die drei von Salvétat sind ganz abweichend und zeigen namentlich bei weitem zu wenig Borsäure, selbst für Kraut's Formel; dasselbe gilt von der Analyse von Kletzinsky, in welcher aufserdem das Natron in viel gröfserer Proportion als sonst vorkommt. Rammelsberg's Resultat steht genau in der Mitte zwischen beiden Formeln; es giebt 4,06 Borsäure zuviel für Kraut's Formel, und 4,14 zu wenig für $RO, 2BO_3$. Hingegen Helbig's Analyse stimmt genau mit der letzteren Formel, welche nur 0,15 pC. Borsäure mehr verlangt; das Verhältnifs zwischen Kalk und Natron ist etwas verschieden von meiner Probe, und zwar genau wie 3 : 1, so dafs seine Formel einfacher werden würde ($NaO, 2BO_3 + 3(CaO, 2BO_3) + 22$ aq. Bei Stohmann erscheint diese Analyse unverständlich, weil durch einen Druckfehler (ersichtlich aus Richardson u. Watts) 10,66 pC. Schwefelsäure in dieselbe gerückt sind, während Helbig gar keine Schwefelsäure anführt und schon ohnehin auf 100,16 pC. kommt. Lecanu's Analyse giebt keinen Aufschlufs, weil er „borsauren Kalk“ und „borsaures Natron“ anführt, ohne zu sagen, was er darunter versteht; übrigens steht durch einen Druckfehler bei Stohmann 54,35 pC. borsaurer Kalk, statt 26,35. Reichardt's Analysen hat Stohmann mit Recht als augenscheinlich unrichtig ausgelassen; er giebt nur eine „Spur“ Natron an, und dafür (jedenfalls durch Verlust berechnet) eine verhältnifsmäfsig enorme Menge Borsäure. Richardson u. Watts drucken diese Analysen ohne Kritik ab.

Von Kraut's eigenen Analysen geben die drei letzten kein Material für diese Frage ab, weil sie nur Kalk- und

Natronbestimmungen enthalten; von den beiden ersten stimmt die eine ziemlich mit seiner Formel, welche noch 1,86 Borsäure mehr verlangt; die andere dagegen hat 4,49 Borsäure zu viel für seine Formel und 3,96 zu wenig für RO, 2 BO_3.

Von den bei Richardson u. Watts angeführten Analysen stimmen die von Percy ziemlich mit Kraut's Formel, die von Anderson und von Richardson und Browell dagegen ergeben ein bedeutendes Minus an Borsäure.

Ich wiederhole also als meine Schlufsfolgerung: Das mit den Namen „Boronatrocalcit", „Tiza" u. s. w. belegte Mineral hat, trotz der Aehnlichkeit im Habitus und häufig sogar im Wassergehalt, keine quantitativ constante Zusammensetzung, sondern ist eine Verbindung von Borsäure mit Natron und Kalk in verschiedenen Verhältnissen; jedoch steigt der Gehalt an Borsäure nie über 2 Aequivalente BO_3 auf je 1 Aequivalent der Basen, entsprechend der Formel RO, 2 BO_3.

Modification der v. Liebig'schen Darstellungsweise von Jodwasserstoffsäure und Jodkalium und Gewinnung reiner Phosphorsäure als Nebenproduct;

von *Michael Pettenkofer.*

Man bringe eine halbe Unze gewöhnlichen Phosphor in 12 Unzen auf 60 bis 70° C. erwärmtes destillirtes Wasser, setze von 8 Unzen Jod ungefähr eine Unze unter Umrühren hinzu, giefse dann das bereits Jodwasserstoff enthaltende Wasser zum gröfseren Theile vom entstandenen Jodphosphor

auf das noch übrige in einer Schale befindliche Jod ab, welches in dem Maafse, als Jodwasserstoff vorhanden ist, gelöst wird. Diese Jodlösung wird nun wieder auf den Phosphor gegossen, welcher das Jod in Jodwasserstoff überführt, und dadurch die Lösung entfärbt. Die Jodwasserstoffsäure kann nun wieder neuerdings Jod auflösen, man giefst sie defshalb wieder vom Phosphor ab auf das Jod, und wiederholt die abwechselnden Uebergiefsungen so lange, bis alles Jod gelöst und mit dem Phosphor in Berührung gekommen ist. Die zuletzt rothbraune Flüssigkeit entfärbt sich nach einigem Stehen fast vollständig; es bleibt nur ein kleiner Rest von amorphem Phosphor. Die vom Phosphor vorsichtig abgegossene oder besser abfiltrirte Flüssigkeit, aus Wasser, Jodwasserstoffsäure, phosphoriger und etwas Phosphorsäure bestehend, bringe man in eine Retorte und destillire über freiem Feuer unter Abkühlung der Vorlage bis zur Syrupdicke ab. Das meist von etwas freiem Jod schwach gefärbte Destillat enthält bis auf einige Grane die 8 Unzen Jod als Jodwasserstoffsäure und hat gewöhnlich ein spec. Gewicht von 1,39 bis 1,40. Man bemerkte nach Tage langer Aufbewahrung in gut verschlossenen Gläsern keine weitere Ausscheidung von Jod; es scheint sich dieselbe lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren zu lassen und eignet sich vorzüglich zur bequemen Darstellung von Jodkalium, Jodnatrium, Jodbaryum, Jodcalcium, Jodeisen u. s. w.

Zur Darstellung von Jodkalium sättigt man das nach obigem Verhältnifs erhaltene Destillat einfach mit doppeltkohlensaurem Kali, nahezu 6 Unzen 2 Drachmen, oder so viel, dafs dieses kaum merklich vorherrscht. Man erhält durch Abdampfen und Krystallisiren reines Jodkalium, frei von jodsaurem, schwefelsaurem Kali, Chlorkalium; nur die Antheile der letzten Krystallisationen enthalten Spuren von kohlensaurem Kali. Die Arbeit geht rasch und sicher von

Statten ohne geringsten Verlust. Sind dem angewandten Jod zufällig organische Substanzen, Staubtheile, Korktheile u. s. w. beigemengt, so erhält man bei den letzten Krystallisationen schwach gelblich gefärbtes Jodkalium, das durch einfaches Erhitzen, wiederholtes Auflösen in gleichen Theilen Wasser, Filtriren und Abdampfen zur Krystallisation völlig ungefärbt erhalten wird.

Der zähflüssige Retorteninhalt, aus phosphoriger Säure und wenig Phosphorsäure mit etwas zurückgehaltenem Jodwasserstoff bestehend, wird in eine Porcellanschale gegossen, mit etwas Wasser die Retorte nachgewaschen und das Gemisch mit concentrirter, Untersalpetersäure enthaltender Salpetersäure, einigen Tropfen, versetzt, wobei der ganze Gehalt an Jodwasserstoff in sich ausscheidendes Jod und Wasser zersetzt wird. Durch Filtriren trennt man das ausgeschiedene Jod von der durch Spuren von gelöstem Jod noch gelb gefärbten Flüssigkeit, die beim Erwärmen unter Verflüchtigung des Jodes rasch farblos wird. Während des Abdampfens setzt man nach und nach noch so viel verdünnte Salpetersäure (von 1,20 spec. Gewicht ungefähr $1^1/_2$ Unze) hinzu, bis alle phosphorige Säure in Phosphorsäure umgewandelt ist, was man erkennt, wenn keine rothen Dämpfe von Untersalpetersäure bei neuem Zusatz von Salpetersäure mehr entweichen. Die etwa überschüssig zugesetzte Salpetersäure verjagt man durch Eindampfen der Phosphorsäure bis zur Syrupdicke, wobei die entweichenden Wasserdämpfe befeuchtetes Lackmuspapier nicht mehr röthen dürfen. Die so erhaltene Phosphorsäure kann man als concentrirte reine Phosphorsäure aufbewahren, oder sie mit der nöthigen Menge destillirten Wassers auf das von den Pharmacopöen verlangte specifische Gewicht verdünnen. Man hat auf die angewandte Menge von einer halben Unze Phosphor und 8 Unzen Jod ungefähr 5 bis 6 Unzen Wasser nothwendig, um verdünnte

Phosphorsäure von 1,122 spec. Gewicht zu erhalten, die 15 Procente wasserfreie Phosphorsäure enthält. Bei einem Versuch wurden 7 Unzen verdünnte Phosphorsäure von genanntem spec. Gewicht erhalten, die 8,4 Drachmen wasserfreie Phosphorsäure enthielten, während sich auf eine halbe Unze Phosphor 9,0 Drachmen Phosphorsäure berechnen.

Die erhaltene Phosphorsäure war frei von Arsen- und Schwefelsäure, während der angewandte Phosphor Spuren von Arsenik und Schwefel enthielt. Die auf angegebene Weise erhaltene Jodwasserstoffsäure und das daraus dargestellte Jodkalium enthält keine Spur von Phosphorsäure, wie auch die Phosphorsäure keine Spur Jod enthält.

Darstellung der Pyrogallussäure; nach *V. de Luynes* und *G. Esperandieu* *).

In einem verschliefsbaren Kessel aus Bronze (von der Form des Papin'schen Topfes; zwischen den Deckel und den Kessel werden Ringe von Pappe gelegt) erhitzt man Gallussäure mit dem 2- bis 3 fachen Gewichte Wasser auf 200 bis 210^0, erhält diese Temperatur etwa $^1/_2$ Stunde lang, und läfst erkalten. Die Operation dauert $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Der Kessel enthält dann eine kaum gefärbte Lösung von Pyrogallussäure (die frei gewordene Kohlensäure ist durch die Fugen des Apparates entwichen); man kocht mit etwas Thierkohle, filtrirt und dampft über freiem Feuer ein. Bei dem Erkalten krystallisirt die Pyrogallussäure zu einer harten,

*) Aus Compt. rend. LXI, 487.

schwach gelblich und manchmal röthlich gefärbten Masse. Um sie ganz weifs zu haben braucht man sie nur im luftverdünnten Raume zu destilliren (die Destillation geht unter 2 bis 3 Centimeter Quecksilberdruck sehr rasch vor sich). Die Ausbeute an Pyrogallussäure ist der theoretisch ($C_{14}H_6O_{10} = 2CO_2 + C_{12}H_6O_6$) sich berechnenden gleich.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck *).

I) Ueber einige Harze [Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali] **);

von *H. Hlasiwetz* und *L. Barth.*

Asa fötida.

Das durch Auflösen des käuflichen Harzes in Weingeist, Filtriren der Tinctur, Abdestilliren derselben und Fällen des Rückstands mit Wasser gereinigte, licht-rehfarbige, an der Luft rosenroth werdende Harz entwickelt beim Schmelzen mit der dreifachen Kalimenge einen dicken aromatischen Qualm.

Als dieser sich zu bilden aufhörte und die schäumende homogene Masse einsank, wurde die Operation unterbrochen,

---

*) Aus den Sitzungsberichten der K. Academie d. Wissenschaften zu Wien mitgetheilt.

**) Fortsetzung der Untersuchung in diesen Annalen CXXXIV, 264; Sitzungsberichte der Wiener Academie LI, 160.

Wasser hinzugebracht und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt.

Von einer geringen Menge ausgeschiedenen Harzes wurde abfiltrirt und das braune Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Der ätherische Auszug hinterliefs beim Abdestilliren einen Rückstand, in dem sich bald Krystalle bildeten.

Ohne diese zu trennen wurde alles in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag war grau von Farbe und reichlich. Er wurde nach dem Auswaschen mit warmem Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Aus der vom Schwefelblei getrennten eingeengten Flüssigkeit krystallisirten bald bräunlich gefärbte Nadeln.

Wie bei unseren früheren Untersuchungen wurden diese so gereinigt, dafs die Lösung derselben mit etwas essigsaurem Bleioxyd versetzt wurde, bis eine kleine Menge des Niederschlags bleibend zu werden anfing, welche, stark gefärbt, das Verunreinigende einschlofs.

Davon abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff wieder entbleit erhielten wir aus der nunmehr fast farblosen Flüssigkeit nach dem Concentriren den Körper in reiner Form.

Wir erkannten denselben, der uns bei unseren Versuchen so oft vorgekommen war, schnell wieder.

Er erwies sich nach allen seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung als Protocatechusäure.

0,2947 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,5879 Kohlensäure und 0,1115 Wasser.

0,3291 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° C. 0,0345 Wasser.

	$Є_7H_6Θ_4$	gefunden
C	54,5	54,4
H	3,9	4,2.

	berechnet	gefunden
$Є_7H_6Θ_4$	—	—
$H_2Θ$	10,5	10,5.

Aus 22 Loth gereinigten Harzes (welches aus einem Pfunde des rohen gewonnen war) erhielten wir 18 Grm. Protocatechusäure. Eine weitere Quantität derselben ist aber noch in der Flüssigkeit enthalten, die von dem ersten Bleiniederschlage abläuft, denn diese Fällungen sind niemals quantitativ. Diese Flüssigkeit, mit Schwefelwasserstoff entbleit, gab, Alles was auch noch aus den Mutterlaugen zu gewinnen war eingerechnet, noch 15 Grm. Rohsubstanz.

Die letzten Mutterlaugen wurden nun mit Wasser verdünnt, mit Soda abgesättigt und hierauf wieder mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether löste eine Substanz, die nach dem Abdestilliren desselben aus dem Rückstande in Krystallen gewonnen werden konnte und die die Eigenschaften des Resorcins besafs : derjenigen Verbindung, die wir auch aus dem Galbanum- und dem Ammoniakgummiharz erhalten hatten.

Wir reinigten sie durch Destillation dieses Rückstandes aus einer kleinen Retorte, wobei zuerst noch etwas Aether und Wasser fortgeht. Weiterhin wird das Destillat dickflüssig, ölig, und es erstarrt in der gewechselten Vorlage sofort krystallinisch.

Die ganze noch gelb gefärbte Krystallmasse wurde zerrieben, durch Pressen zwischen Leinwand und Papier von einer kleinen Menge einer brenzlichen öligen Substanz getrennt und dann wieder in warmem Wasser aufgelöst, die trübe Flüssigkeit durch ein nasses Filter filtrirt, das Filtrat mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung von einer Spur eines in Flocken herausfallenden färbenden Nebenbestandtheils befreit, das Blei wieder mit Schwefelwasserstoff weggeschafft und endlich das völlig farblose Filtrat auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingedampft, worauf das Resorcin bald in schönen grofsen Krystallen anschofs. Aus der genannten Menge reinen Harzes waren etwa 12 Grm. erhalten worden.

0,3195 Grm. geschmolzene Substanz gaben 0,7656 Kohlensäure und 0,1622 Wasser.

	$C_6H_6O_2$	gefunden
C	65,5	65,4
H	5,5	5,6.

Diese beiden Producte, die Protocatechusäure und das Resorcin, sind, von den flüchtigen Fettsäuren, die sich wie bei allen diesen Oxydationsprocessen der Harze durch schmelzendes Kali bilden, abgesehen, die einzigen, die wir aus der Asa fötida erhalten haben.

Von den Versuchen, die wir anstellten, um jene näheren Bestandtheile des Harzes zu isoliren, denen die beschriebenen Zersetzungsproducte ihren Ursprung verdanken müssen, hat einer für die gefundene Protocatechusäure wenigstens das gewünschte Resultat gegeben.

Die Protocatechusäure entsteht aus einer höher zusammengesetzten krystallisirten Verbindung von schwach saurer Natur, die wir

Ferulasäure

nennen, und die man nach einem Verfahren gewinnt, welches so einfach ist, dafs damit zugleich bewiesen wird, diese Säure bilde einen präformirten Bestandtheil des Ferulaharzes.

Fällt man nämlich eine alkoholische Lösung desselben mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung, so entsteht ein ziemlich reichlicher lichtgelber Niederschlag der Bleiverbindung dieser Säure. Um denselben von anhängendem Harz möglichst vollkommen zu befreien wurde er zuerst mit Alkohol gewaschen, dann auf Leinwand gebracht, abgeprefst, zerrieben und nochmals mit Alkohol gewaschen, bis die Waschflüssigkeiten im Wasser kaum mehr getrübt wurden.

Die neuerdings abgeprefste Masse wurde mit Wasser zu einem Schlamme zerrührt, dieser in einer Schale erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Die filtrirte Flüssigkeit gab nun bei angemessener Concentration eine Krystallisation der rohen Säure, die einen etwas vanilleartigen Geruch besafs, den sie jedoch beim Umkrystallisiren, zuerst aus Alkohol, zuletzt aus siedendem Wasser, verlor.

Die reine Substanz krystallisirt leicht und schön und bildet farblose, lange, spröde, irisirende vierseitige Nadeln des rhombischen Systems, deren Flächen ohne Combinationskanten in die Spitze verlaufen.

Sie lösen sich leicht in kaltem Alkohol, nicht allzu leicht in Aether, fast gar nicht in kaltem Wasser, völlig aber in siedendem, und sehr leicht und mit gelber Farbe in Alkalien. Sie sind ohne Geschmack und reagiren entschieden sauer.

Die wässerige Lösung giebt mit Bleizucker eine reichliche Ausscheidung gelber Flocken und mit Eisenchlorid einen dunkelgelbbraunen Niederschlag.

Die alkalische Lösung reducirt eine kalische Kupferoxydlösung nicht. Die ammoniakalische giebt mit Silbersolution eine eigelbe Fällung, die am Licht schnell grau und braun wird. Concentrirte Schwefelsäure löst die Krystalle mit gelber, beim Erwärmen bräunlichroth werdender Farbe. Diese Lösung zeigt eine grüne Fluorescenz, die beim Verdünnen mit Wasser sofort verschwindet.

Die Ferulasäure schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch. Mit Kali geschmolzen liefert sie vornehmlich Protocatechusäure, neben etwas Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure, Producte, welche in der mehrfach beschriebenen Weise getrennt und erkannt wurden.

Die erhaltene Protocatechusäure wurde analysirt :

0,2949 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gab 0,5871 Kohlensäure und 0,1108 Wasser.

0,3307 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0358 Wasser.

	$C_7H_6O_4$	gefunden
C	54,5	54,3
H	3,9	4,2

	berechnet	gefunden
$C_7H_6O_4$	—	—
H_2O	10,5	10,8.

Die trockene Destillation giebt unter Zersetzung des gröfsten Theils der Substanz in einen braunen kohligen Rückstand ein dickflüssiges, nach Phenylalkohol und Guajacol riechendes Oel, in welchem sich bei langem Stehen Krystalle (wahrscheinlich von Brenzcatechin) bilden, die in Alkohol gelöst eine intensiv grüne, auf Zusatz von kohlensaurem Natron roth werdende Eisenreaction geben.

Die Analyse der Ferulasäure und ihrer Salze führt zur Formel $C_{10}H_{10}O_4$. Sie verliert bei 100° C. nichts an Gewicht, auch nicht von 100° bis zu ihrem Schmelzpunkt, der bei 153 bis 154° liegt, und ist demnach wasserfrei.

Bei 100° getrocknet gaben :

I. 0,3094 Grm. Substanz 0,6994 Kohlensäure und 0,147 Wasser.

II. 0,2972 „ „ 0,6715 „ „ 0,1403 „

	$C_{10}H_{10}O_4$	I.	II.
C	61,9	61,7	61,6
H	5,2	5,3	5,2.

Ammoniumsalz. — Eine Lösung der Säure in Ammoniak ist gelb und giebt beim freiwilligen Verdunsten blätterige, etwas gelbliche Krystalle, die mit kaltem Wasser abgespült und an der Luft getrocknet wurden. Bei 100° entweicht schon ein Theil des Ammoniaks. Die lufttrockene Substanz verliert unter der Luftpumpe ein Molecul Wasser.

0,2893 Grm. Substanz gaben 0,5580 Kohlensäure und 0,1674 Wasser.

0,3530 Grm. Substanz gaben 20,5 CC. Stickstoff bei 12° C. und 686^{mm} Barometerstand.

$C_{10}(H_9.NH_4)O_4.H_2O$		gefunden
C	52,4	52,6
H	6,5	6,4
N	6,1	6,3.

Kaliumsalz. — Eine concentrirte alkoholische Lösung der Säure giebt mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung sofort eine gelbliche krystallinische Ausscheidung des Kaliumsalzes, so dafs die Flüssigkeit zu einem Brei wird. Man kann es ohne viel Verlust auf einem Filter mit Alkohol auswaschen.

Es ist von strohgelber Farbe, in kochendem Alkohol löslich, und zerfliefslich in Wasser.

0,3103 Grm. bei 110° C. getrocknete Substanz gab 0,1993 schwefelsaures Kali.

	$C_{10}(H_8K_2)O_4$	gefunden
K	28,9	28,8.

Die Verbrennung des Salzes gab zu niedrige Zahlen. Es zeigte sich, dafs der geschmolzene Rückstand im Schiffchen noch viel Kohle einschlofs, die selbst im Sauerstoffstrom nicht verbrannt werden konnte.

Silbersalz. — Es bildet, aus dem Ammoniumsalz mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, einen citronengelben, bald mifsfarbig werdenden Niederschlag.

0,2934 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4211 Kohlensäure und 0,093 Wasser.

0,2934 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1047 Silber.

	$C_{10}(H_9Ag)O_4$	gefunden
C	39,9	39,2
H	3,0	3,5
Ag	35,9	35,7.

Die Ferulasäure scheint zweibasisch, oder wenigstens zweiatomig, und homolog mit der von Scheuch in Kolbe's Laboratorium aus Eugensäure dargestellten Eugetinsäure zu sein *).

*) Diese Annalen CXXV, 14.

$C_{10}H_{10}O_4$ Ferulasäure
$C_{11}H_{12}O_4$ Eugetinsäure.

Die bis jetzt ermittelten Eigenschaften der beiden Säuren widersprechen wenigstens dieser Beziehung nicht, und es wäre interessant zu wissen, ob die Eugetinsäure auch ein der Protocatechusäure homologes Zersetzungsproduct liefert.

Die Zersetzung der Ferulasäure wäre ausdrückbar durch :

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Ferulasäure}} + 4\,O = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}} + CO_2$$

Die Ferulasäure hat in ihrem Verhalten auch viele Aehnlichkeit mit der Piperinsäure v. Babo und Strecker's $C_{12}H_{10}O_4$, und sie unterscheidet sich von ihr nur um den Betrag von C_2.

Die Phtalsäure, Terephtalsäure und Insolinsäure dagegen, $C_8H_6O_4$ und $C_9H_8O_4$, sind in ihrem Verhalten zu verschieden, als dafs sich eine Homologie annehmen liefse.

Gummigutt.

Das Harz des Gummigutts wurde aus der Drogue so wie das der Asa fötida dargestellt. Der alkoholische Auszug wurde destillirt und der Rückstand mit Wasser ausgefällt.

Das chromgelbe Harz wurde in denselben Verhältnissen mit Kali verschmolzen. Hierbei entwickelt sich unter starkem Schäumen ein citronen- oder melissenartig riechender Dampf, und löst man, wenn der Schaum einzusinken und kleinblasig zu werden beginnt, die Masse in Wasser auf und übersättigt sie mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich nur sehr wenig oder gar kein Harz mehr aus.

Die weitere Behandlung mit Aether war dieselbe wie früher.

Zu bemerken ist, dafs sich viel Essigsäure und wie es scheint auch Buttersäure bildet.

Der mit wenig Wasser versetzte, erwärmte und so von dem Aetherrest befreite Rückstand von der Destillation ist sehr krystallisationsfähig. Die Krystalle bestehen entweder ganz aus *Phloroglucin*, oder es sind ihnen noch Krystalle einer zweiten Substanz von der Natur einer Säure beigemengt. Um die Auseinandersetzung abzukürzen, wollen wir gleich vorausschicken, dafs im Ganzen vier Producte gebildet worden sind : Phloroglucin, eine durch Bleizucker nicht fällbare krystallisirte Säure, eine krystallisirbare und durch Bleizucker fällbare Säure, und eine durch Bleizucker fällbare aber nicht krystallisirbare Säure.

Der beste Weg, diese Substanzen zu trennen, ist : Man löst den Rückstand von der Aetherdestillation in Wasser (hat sich sehr viel Phloroglucin ausgeschieden, so ist es gut, dasselbe vorher zu entfernen und für sich zu behandeln), sättigt mit Soda ab und schüttelt wieder mit Aether aus.

Dieser löst das Phloroglucin, von welchem aus einem Pfund Harz 6 bis 8 Grm. erhalten wurde.

Die davon befreite Flüssigkeit wird erwärmt, um den Aether zu verjagen, dann wieder mit Schwefelsäure übersättigt und neuerdings mit Aether (etwa 5- bis 6 mal) ausgeschüttelt. Destillirt man nun den Aether ab, so krystallisirt gleich aus dem Destillationsrest ein Theil der Substanz.

Ohne die Krystalle zu trennen löst man Alles in Wasser, verjagt den Aether und fällt die ausgekühlte Flüssigkeit mit Bleizucker aus. Der Niederschlag ist weifs, voluminös und setzt sich käsig ab. Er enthält die zwei fällbaren Säuren, die davon ablaufende Flüssigkeit (*a*) die dritte, nicht fällbare. Man zersetzt den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff und wascht das Schwefelblei mit siedendem Wasser aus. Ebenso behandelt man die Flüssigkeit *a*.

Die ablaufenden Filtrate werden eingedampft. Beide liefern Krystalle. Die aus der Flüssigkeit *a* erhaltenen

schliefsen indefs noch etwas von der durch Blei fällbaren Säure ein, weil in der durch Fällung frei werdenden Essigsäure sich ein Theil des Bleisalzes löst.

Man mufs daher mit diesen Krystallen die Bleibehandlung wiederholen und kann den Niederschlag mit dem ersten vereinigen.

Die Säuren aus dem Bleisalz. — In der bis zum dünnen Syrup abgedampften Lauge bilden sich nach mehrtägigem Stehen meistens ziemlich reichlich körnige Krystalle.

Man trennt sie von den Mutterlaugen durch Leinwand, spült sie mit kaltem Wasser ab, löst sie in siedendem und behandelt sie mit Thierkohle, bis sie vollständig farblos sind. Die gereinigte Substanz ist sehr krystallisationsfähig und bildet ziemlich dicke, kurze, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems, deren Flächen manchmal sattelförmig gekrümmt erscheinen.

Sie sind von stark saurer Reaction und eben solchem Geschmack, verlieren bei 100° fast nichts an Gewicht, vertragen selbst eine Temperatur von 140 bis 150° ohne Wasser abzugeben, und müssen defshalb als wasserfrei angesehen werden. Höher erhitzt schmelzen sie (bei etwa 160°) und erstarren dann wieder krystallinisch.

Die Analysen führen zur Formel $C_9H_8O_4$, die auch durch mehrere Salze controlirt ist.

I. 0,2886 Grm. Substanz gaben 0,6356 Kohlensäure und 0,1254 Wasser.

II. 0,2921 Grm. Substanz gaben 0,6464 Kohlensäure und 0,1292 Wasser.

III. 0,2854 Grm. Substanz gaben 0,6254 Kohlensäure und 0,1202 Wasser.

	$C_9H_8O_4$	I.	II.	III.
C	60,0	60,1	60,4	59,8
H	4,4	4,8	4,9	4,7.

Ammoniumsalz. — Eine ammoniakalische Lösung der Säure liefert beim Verdunsten farblose, blätterige, sehr zerfliefsliche Krystalle.

Calciumsalz. — Beim allmäligen Verdunsten einer mit Chlorcalcium versetzten Lösung des Ammoniumsalzes bilden sich kugelige Aggregrate der Calciumverbindung, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurden.

0,3793 Grm. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,6816 Kohlensäure und 0,1066 Wasser.

0,3177 Grm. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,1940 schwefelsauren Kalk.

0,3705 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,0528 Wasser.

	$C_9(H_6\overset{''}{C}a)O_4$	gefunden
C	49,5	49,0
H	2,8	3,1
Ca	18,3	18,0

	berechnet	gefunden
$C_9(H_6\overset{''}{C}a)O_4$	—	—
$2\,H_2O$	14,2	14,3.

Ein an Metall ärmeres Salz entsteht durch Absättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kalk. Es krystallisirt leichter als das vorige und ist im reinem Zustande wahrscheinlich das saure Salz der Säure. Die Analyse wies indessen einen etwas höheren Metallgehalt nach, der auf eine Beimischung des ersteren Salzes schliefsen läfst.

Baryumsalz. — Aus der freien Säure entsteht durch Absättigen mit kohlensaurem Baryt dieses Salz, welches beim Eindampfen der Lösung in glänzenden Schüppchen anschiefst. Es enthielt 43,1 pC. Baryum. $C_9(H_6Ba)O_4$ verlangt 43,5.

Cadmiumsalz. — Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Cadmium erhalten. Warzenförmig vereinigte kurze Prismen. Das Salz wird beim Trocknen gelb und verliert die letzten Antheile seines Krystallwassers aufserordentlich langsam.

Es ist das saure Salz der Säure und entspricht der Formel :

$$C_9(H_7Cd)O_4 + 2^1/_2 H_2O \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_9(H_6\overset{''}{C}d)O_4 \\ C_9H_8O_4 \end{matrix}\right\} + 5 H_2O.$$

	berechnet	gefunden
Cd	23,8	23,0
H_2O	16,1	15,1.

Die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen rühren von der Schwierigkeit her, das Salz durch Trocknen völlig wasserfrei zu erhalten, ohne dafs es sich zersetzt.

Silbersalz. — Es erscheint als weifser voluminöser Niederschlag beim Fällen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber.

Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und verändert sich am Licht nicht. Nach dem Trocknen im Wasserbade gaben :

0,3330 Grm. Substanz 0,3309 Kohlensäure und 0,0530 Wasser.

0,4370 „ „ 0,2387 Silber.

	$C_9H_6Ag_2O_4$	gefunden
C	27,4	27,1
H	1,5	1,8
Ag	54,8	54,6.

Alle diese Salze sind ohne Zuhülfenahme von Sauerstoff nur unvollständig verbrennlich.

Der gefundenen Formel $C_9H_8O_4$ entsprechen aufser der noch etwas fraglichen Insolinsäure noch zwei andere Säuren, welche erst in der letzten Zeit beschrieben worden sind; das ist die Camphrensäure Schwanert's (diese Annalen CXXIII, 306) und die Uvitinsäure von Finckh (diese Annalen CXXII, 185), welche letztere aus der Brenztraubensäure entsteht.

Mit der ersteren Säure hat die unserige gar nichts Verwandtes, einige Aehnlichkeit jedoch mit der zweiten.

Wir wollen ihr daher vorläufig den Namen *Isuvitinsäure* geben, um an ihre Isomerie mit der Uvitinsäure zu erinnern.

Und so wie neben der Uvitinsäure die amorphe Uvitonsäure ($C_{18}H_{24}O_{14}$) entsteht, so findet sich neben unserer Säure eine zweite, gleichfalls amorphe oder syrupöse Verbindung von saurem Character in den Mutterlaugen. Die Isuvitinsäure ist inzwischen nicht so schwer löslich, dafs nicht kleine Mengen derselben auch noch darin vorhanden sein müfsten, und von diesen sie quantitativ zu trennen ist uns nicht gelungen.

Die näheren Verhältnisse der Isuvitinsäure zu ermitteln soll den Gegenstand einer besondern Arbeit bilden.

Dafs zwischen ihr und der Uvitinsäure eine Beziehung besteht, ist aus einem anderen Grunde nicht unwahrscheinlich. Die Uvitinsäure entsteht aus der Brenztraubensäure und neben unserer Isuvitinsäure findet sich gleichzeitig Brenzweinsäure.

Die von essigsaurem Blei nicht gefällte Säure ist nämlich Brenzweinsäure. — Die mit *a* bezeichnete, von dem rohen Bleiniederschlage der vorigen Säuren abgelaufene Flüssigkeit giebt, mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und eingedampft, warzige, concentrisch gruppirte Krystalle, die mit kaltem Wasser abgespült und umkrystallisirt wurden. Sie waren ganz farblos, zeigten die Formen des monoklinoëdrischen Systems und bildeten in concentrirten Lösungen leicht kugelige Aggregate.

Reaction und Geschmack waren sauer und alle ihre Eigenschaften stimmten mit denen der Brenzweinsäure vollkommen überein. Sie wurden auch sorgfältig mit der aus der Weinsäure dargestellten Säure verglichen. Ihre Menge ist beträchtlich und meist gröfser als die der Isuvitinsäure. Ein Pfund gereinigtes Gummigutharz lieferte an 40 Grm. Brenzweinsäure.

I. 0,2933 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4862 Kohlensäure und 0,1662 Wasser.

II. 0,3153 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5216 Kohlensäure und 0,1770 Wasser.

	$C_5H_8O_4$	I.	II.
C	45,5	45,2	45,1
H	6,1	6,3	6,2.

Natriumsalz. — Eine ansehnliche Quantität der Säure (30 Grm.) wurde mit Soda abgesättigt und die eingeengte Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Nach einigen Tagen war sie zu einem Haufwerk von breiten blätterigen Krystallen erstarrt, die von den Mutterlaugen abgeprefst und umkrystallisirt wurden. Leicht verwitterbar verliert das Salz bei 140° vollständig sein Krystallwasser.

0,2367 Grm. trockener Substanz gaben 0,1910 schwefelsaures Natron.

0,2929 „ „ „ „ 0,2357 „ „

0,3857 „ lufttrockener Substanz verloren 0,1460 Wasser.

0,4719 „ „ „ „ 0,1790 „

	$C_5H_6Na_2O_4$	gefunden	
Na	26,1	26,1	26,2
	berechnet	gefunden	
$C_5H_6Na_2O_4$	—	—	—
$6\,H_2O$	38,0	37,9	37,9.

Calciumsalz. — Eine concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium vermischt giebt Krystalldrusen des Calciumsalzes, welche unter dem Mikroscop als Bündel kurzer Prismen erscheinen.

0,2811 Grm. bei 140° getrockneter Substanz gaben 0,2268 schwefelsauren Kalk.

0,3582 Grm. lufttrockener Substanz verloren 0,0616 Wasser.

	$C_5(H_6\overset{''}{Ca})O_4$	gefunden
Ca	23,5	23,7
	berechnet	gefunden
$C_5(H_6\overset{''}{Ca})O_4$	—	—
$2\,H_2O$	17,5	17,2.

Silbersalz. — Weifser, schleimiger Niederschlag, aus den Lösungen des Natriumsalzes und salpetersaurem Silber erzeugt. Er wird am Licht etwas grau.

0,4081 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2537 Silber.

	$C_5(H_8Ag_2)O_4$	gefunden
Ag	62,4	62,2.

Wir glauben kaum bemerken zu müssen, dafs wir die Untersuchung des Gummigutts damit nicht als abgeschlossen betrachten, und werden sie durch Versuche ergänzen, die Bestandtheile desselben aufzufinden, deren Zersetzungsproducte wir so eben beschrieben haben.

Das mit so vielen Harzen gleichzeitige Vorkommen des Gummi's, wonach man eigentliche Harze und Gummiharze unterscheidet, hat uns veranlafst zu untersuchen, wie sich Gummi (und Zuckerarten) bei der Oxydation durch schmelzendes Kali verhalten, und ob nicht aufser den schon gekannten hierbei auftretenden Producten (Essigsäure, niedere Fettsäuren, Oxalsäure) noch einige von denen gebildet werden, welche wir bisher erhalten haben. Daraus hätte sich schliefsen lassen, dafs solche Harze aufser jenem durch Alkohol abtrennbaren Antheil von Gummi noch einen zweiten Antheil desselben enthalten, der in irgend einer Art mit ihnen chemisch verbunden sein könnte.

(Das Auftreten der gefundenen Essigsäure und anderer Fettsäuren allein würde für einen Gehalt daran nicht beweisend gewesen sein, da wir eben vorhin gezeigt haben, wie auch die Ferulasäure z. B. Essigsäure liefern kann.)

Es hätte dadurch auch physiologischer Seits eine Andeutung gewonnen werden können, dafs eine Bildung von Harzen aus den gummi- und zuckerartigen Bestandtheilen der Pflanzen durch das Zwischenglied der sogenannten Gerbstoffe möglich sei, wie sie von Botanikern, zuletzt von Wiesner *), schon vermuthet worden ist.

*) Sitzungsber. d. Wiener Academie Bd. LII, S. 129.

Von den bezüglichen Versuchen, die bis jetzt nur mit arabischem Gummi und Milchzucker ausgeführt wurden, sei diefsmal nur so viel erwähnt, dafs sich in der That aus der mit Schwefelsäure abgesättigten Kalischmelze durch Aether ein Körper ausziehen läfst, der einige der Reactionen dieser Stoffe, eine intensiv grüne Färbung durch Eisenoxydsalze, das Braunwerden mit Alkalien an der Luft, die Fällbarkeit durch essigsaures Blei, besitzt. Seine Menge war aber sehr gering, und krystallisirt wurde er nicht erhalten.

Bemerkenswerth wäre noch, dafs bei diesem Verfahren, Gummi und Zucker zu oxydiren, constant eine gewisse Menge *Bernsteinsäure* erhalten wird.

Innsbruck, 7. Januar 1866.

II) Ueber das Resorcin;

von *G. Malin.*

De Luynes, der in letzter Zeit eine werthvolle Untersuchung über das Orcin veröffentlicht hat *), läfst es am Schlusse derselben unentschieden, ob die Oxyphensäure oder das Resorcin das wahre Homologe desselben sei.

Für die Homologie des Resorcins mit dem Orcin hatten sich Prof. Hlasiwetz und Barth gleich nach der Entdeckung dieses Körpers ausgesprochen, und ich habe auf Veranlassung des Ersteren weitere Beweise für diese Ansicht gesammelt, indem ich versuchte, ob das Resorcin wirklich so genau das Verhalten des Orcins nachahmt, als es von einem homologen Körper erwartet werden kann.

*) Ann. de chim. et phys., Oct. 1865, S. 184. Im Auszug diese Annalen CXXXVI, 72; Centralblatt 1865, Nr. 39 u. 49.

Das ist in der That der Fall und die zu beschreibenden Verbindungen mögen als Beweise hierfür dienen.

Ueber die Krystallform des Resorcins hatte Herr Prof. Reufs die Güte Einiges mitzutheilen.

Leider waren die Krystalle, wenn auch voluminös, doch nicht so gut ausgebildet, als es wünschenswerth gewesen wäre. „Das Krystallsystem dürfte triklinisch sein, und nach Dr. Schrauf's Messungen, die nur sehr approximativ vorgenommen werden konnten, betragen die Winkel der Pinakoïdflächen, und zwar

a (100) : b (010) = 85 — 70°
a (100) : b (001) = 70° beiläufig.

„Die beobachteten Flächen wären nach dieser Voraussetzung etwa :

$100 = \infty \bar{P} \infty$
$010 = \infty \breve{P} \infty$
$001 = 0P$
$1\bar{1}0 = \infty{'}P$
$210 = \infty \bar{P} 2$
$1\bar{2}0 = \infty{'}\breve{P} 2$
$\bar{1}11 = {,}P$ “.

Schwefelsaures Chinin-Resorcin. — Die Verbindbarkeit mit dem Chinin theilt das Resorcin mit dem Orcin und Phloroglucin. Die Verbindungen sind sämmtlich krystallinisch und das Orcin-Chinin erscheint nur dann amorph, wenn die Lösungen, aus denen es dargestellt wird, sehr concentrirt sind.

Die Analyse dieses Körpers ist bereits mitgetheilt *). Das in derselben Weise durch Vermischen der Lösungen von Resorcin und schwefelsaurem Chinin (2 : 5) nach Zugabe

---

*) Sitzungsber. der kaiserl. Academie in Wien, Bd. LII, S. 85. Es ergab sich für ihn die Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{24}N_2O_2 \\ C_7H_8O_2 \end{matrix}\right\} SO_3 \,.\, 2\,H_2O.$$

einiger Tropfen Schwefelsäure zu der letzteren dargestellte schwefelsaure Chinin-Resorcin war in kleinen Nadeln krystallisirt, die mit kaltem Wasser abgespült und aus heifsem umkrystallisirt werden konnten. Die Analyse ergab :

0,3322 Grm. lufttr. Subst. verloren bei 120° 0,0165 Wasser.

0,313 Grm. getrocknete Subst. gaben 0,693 Kohlensäure und 0,170 Wasser.

0,362 Grm. getrocknete Subst. gaben 0,1607 schwefels. Baryt.

	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_2\\C_6H_6O_2\end{matrix}\right\}SO_3$	gefunden
C	60,7	60,4
H	5,8	6,0
SO_3	15,5	15,2.

	berechnet	gefunden
$C_{26}H_{30}N_2O_4 \cdot SO_3$	—	—
$1^1/_2\,H_2O$	4,9	4,9.

Acetyl-Resorcin. — Chloracetyl wirkt auf Resorcin schon in der Kälte ein, und löst es unter einer starken Salzsäureentwickelung zu einer öligen Flüssigkeit. Die Materialien befanden sich in einer Röhre und die Reaction wurde bei 100° zu Ende geführt. Hierauf wurde das Ganze in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, und da es sich nicht krystallisationsfähig zeigte, durch Destillation gereinigt. Die mittlere Parthie des Destillats wurde analysirt. Sie war ein farb- und geruchloses, in Wasser unlösliches Oel, von brennend bitterem, hintennach süfslichem Geschmack. Die Analysen führten zur Formel des zweifach-acetylirten Resorcins.

0,2348 Grm. Substanz gaben 0,531 Kohlensäure und 0,111 Wasser
0,1859 „ „ „ 0,423 „ „ 0,093 „

	$C_6\left(\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\H_4\end{matrix}\right)O_2$	gefunden	
C	61,9	61,6	62,0
H	5,2	5,3	5,5.

Benzoyl-Resorcin. — Auch das Benzoylchlorid greift das Resorcin schon in der Kälte an. Beim gelinden Erwärmen löst sich Alles zu einer dicklichen Masse von rother

Farbe. Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids auf dem Wasserbade hinterbleibt ein zäher Rückstand, der, in heifsem Weingeist gelöst, schnell Krystalle der Verbindung fallen liefs.

Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt erscheinen sie als weifse, glänzende, talkartige Schüppchen, die der Analyse zufolge eine der vorigen Verbindung entsprechende Constitution haben.

0,336 Grm. Substanz gaben 0,929 Kohlensäure und 0,139 Wasser.

	$\Theta_6\left(\begin{matrix}(\Theta_7H_5\Theta)_2\\H_4\end{matrix}\right)\Theta_2$	gefunden
C	75,5	75,4
H	4,4	4,6.

Aus den Mutterlaugen dieser leicht krystallisirenden Verbindung wurden noch andere blättchenartige Krystalle erhalten, die leichter löslich waren und Monobenzoyl-Resorcin zu sein scheinen. Sie sind, wie auch die vorige Verbindung, unlöslich in Wasser.

0,3001 Grm. Substanz gaben 0,802 Kohlensäure und 0,121 Wasser.

	$\Theta_6\left(\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\H_5\end{matrix}\right)\Theta_2$	gefunden
C	72,9	72,9
H	4,7	4,5.

Resorcin und Succinylchlorür. — Das Chlorür der Bernsteinsäure wirkt in der Wärme auf Resorcin gleichfalls energisch ein. Es bildet sich unter Salzsäureentwickelung ein rothbraunes, bis zum Undurchsichtigen gefärbtes dickliches Oel, aus welchem jedoch kein krystallisirtes Product isolirt werden konnte. Alkohol löste das Ganze mit dunkelrothbrauner Farbe und Wasser fällte diese Lösung harzig. Dieses Harz ist ausgezeichnet durch den höchst intensiven grünen Dichroïsmus, den es in alkalischer Lösung selbst in kleinster Menge zeigt.

Die Gegenwart von etwas Phosphorchlorür kann die Wirkung des Succinylchlorürs auf das Resorcin ganz hintan

halten. Man bekömmt zwar eine Lösung, allein diese ist ungefärbt, und Aether, mit dem man sie schüttelt, entzieht ihr fast die ganze Menge des angewandten Resorcins im unveränderten Zustande.

Resorcin und Phosphorsuperchlorid. — Beim Zusammenschmelzen äquivalenter Gewichtsmengen von Resorcin und Phosphorsuperchlorid entwickeln sich viele weifse, uncondensirbare Dämpfe; es destillirt etwas Phosphoroxychlorid ab, und es hinterbleibt eine braune, aufgeblähte, halbverkohlte Masse.

Resorcin-Ammoniak. — Ganz in derselben Weise, wie nach de Luynes aus einer ätherischen, mit Ammoniak behandelten Lösung des Orcins eine krystallisirte Ammoniakverbindung erhalten wird, bildet sich eine solche auch aus dem Resorcin. Leitet man in eine nicht zu verdünnte Lösung von Resorcin in wasserfreiem Aether trockenes Ammoniakgas, so trübt sich zuerst die Flüssigkeit, weiterhin scheiden sich ölige Tropfen aus, und bald darauf erstarren diese, und es bildet sich eine reichliche Krystallisation der Verbindung, die farblos ist. (Um den Ammoniakgehalt zu bestimmen, wurden die schnell aus der Flüssigkeit in eine Röhre gebrachten Krystalle durch einen Strom trockenen Ammoniakgases von Aether befreit, dann gewogen, durch Kochen mit Aetzlauge das Ammoniak entwickelt, in Salzsäure geleitet und darin mit Platinchlorid in gewöhnlicher Weise bestimmt.)

0,494 Grm. Substanz gaben 0,374 Platin.

	$\Theta_6H_6\Theta_2 . NH_3$	gefunden
NH_3	11,1	10,8.

Das Resorcin-Ammoniak ist, an die Luft gebracht, sehr der Zersetzung unterworfen. Die Krystalle zerfliefsen und färben sich grün, später indigblau.

Hierbei bildet sich ein dem Orceïn analoges Product,

welches, wenn man eine solche Lösung der Krystalle mit etwas überschüssigem Ammoniak und einer Sodalösung mehrere Tage lang an einem warmen Orte in einem nur lose verschlossenen Kolben stehen läfst, durch Fällung mit Salzsäure in Form dunkeler, rothbrauner Flocken, die getrocknet einen metallischen Glanz besitzen, erhalten werden kann. Säuren und Alkalien gegenüber zeigt es die Farbenerscheinungen des Lackmusfarbstoffes.

Resorcin und Schwefelsäure. — Eine mit Orcin noch nicht dargestellte Verbindung des Resorcins mit Schwefelsäure entsteht sehr leicht, wenn man Resorcin etwa im Vierfachen seines Gewichtes englischer Schwefelsäure in einer Schale durch Erwärmen löst.

So wie die etwas gefärbte Flüssigkeit wieder auskühlt, erstarrt sie zu einem Brei zerfliefslicher Krystalle, die von dem Ueberschufs der Schwefelsäure nicht anders befreit werden konnten, als indem man das Ganze auf ein sorgfältig gereinigtes und abgeriebenes Backsteinstück brachte und unter der Luftpumpe die Säure einsaugen liefs. Die Verbindung reagirt und schmeckt sehr sauer, ist äufserst hygroscopisch und wird in sehr grofser Verdünnung noch von Eisenchlorid blutroth gefärbt. Basen zersetzen sie schnell und Salze waren aus diesem Grunde nicht rein zu erhalten.

Die Analyse, von der bei der Unmöglichkeit, die Substanz auf gewöhnliche Weise zu reinigen, nur annähernde Zahlen erwartet werden konnten, wies das ungewöhnliche Verhältnifs von 1 Mol. Resorcin zu 4 Mol. Schwefelsäure nach.

0,640 Grm. Substanz gaben 0,351 Kohlensäure und 0,181 Wasser.

0,5417 „ „ „ 1,0242 schwefelsauren Baryt.

	$\left.\begin{matrix}C_6H_6O_2\\ 4SH_2O_4\end{matrix}\right\}$	gefunden
C	14,3	14,9
H	2,8	3,1
SO_3	63,7	64,9.

Resorcin und Salpetersäure. — Resorcin unter einer Glocke den Dämpfen starker Salpetersäure ausgesetzt, zergeht allmälig zu einer dunkelrothbraunen harzigen Masse. Diese ist in Wasser theilweise mit derselben Farbe löslich, defsgleichen in Alkohol und Aether. Ammoniakdämpfe färben eine auf einer Porcellanschale durch Verdampfen der ätherischen Lösung erzeugte dünne Schichte der Substanz violettbraun. In Krystallen war der Körper (wahrscheinlich ein nitrirtes Oxydationsproduct), der auf die von de Luynes beschriebene Weise gebildet war, nicht zu erhalten.

Erfolglos blieben die Versuche, durch trockene Destillation mit Kalk, durch Schmelzen mit Kali, durch Natriumamalgam, durch unterchlorige Säure und durch Jodwasserstoff Zersetzungsproducte aus dem Resorcin zu erhalten, die zur Beurtheilung seiner Constitution Anhaltspunkte hätten geben können. Zum Schlusse seien nur noch des Vergleichs wegen die erhaltenen Verbindungen mit denen des Orcins zusammengestellt :

$\underbrace{C_6H_6\Theta_2}$ Resorcin	$\underbrace{C_7H_8\Theta_2}$ Orcin
$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{24}N_2\Theta_2\\ C_6H_6\Theta_2\end{matrix}\right\}S\Theta_3 + 1^1/_2\,H_2\Theta}$ Schwefels. Chinin-Resorcin	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{24}N_2\Theta_2\\ C_7H_8\Theta_2\end{matrix}\right\}S\Theta_3 + 2\,H_2\Theta}$ Schwefels. Chinin-Orcin
$\underbrace{C_6\left(\begin{matrix}2\,(C_2H_3\Theta)\\ H_4\end{matrix}\right)\Theta_2}$ Acetylresorcin	$\underbrace{C_7\left(\begin{matrix}2\,(C_2H_3\Theta)\\ H_6\end{matrix}\right)\Theta_2}$ Acetylorcin
	$\underbrace{C_7\left(\begin{matrix}2\,(C_4H_7\Theta)\\ H_6\end{matrix}\right)\Theta_2}$ Butyrylorcin
$\underbrace{C_6\left(\begin{matrix}2\,(C_7H_5\Theta)\\ H_4\end{matrix}\right)\Theta_2 \quad C_6\left(\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ H_5\end{matrix}\right)\Theta_2}$ Benzoylresorcin	$\underbrace{C_7\left(\begin{matrix}2\,(C_7H_5\Theta)\\ H_6\end{matrix}\right)\Theta_2}$ Benzoylorcin
$\underbrace{C_6\left(\begin{matrix}H_3\\ Br_3\end{matrix}\right)\Theta_2}$ Tribromresorcin	$\underbrace{C_7\left(\begin{matrix}H_5\\ Br_3\end{matrix}\right)\Theta_2}$ Tribromorcin

$C_7\begin{pmatrix}H_5\\Cl_3\end{pmatrix}O_2$
Trichlororcin

$C_6H_6O_2 . NH_3$
Resorcinammoniak

$C_7H_8O_2 . NH_3$
Orcinammoniak

$C_6H_6O_2$
$4 SH_2O_4$
Resorcinschwefelsäure.

De Luynes und G. Esperandieu beschäftigen sich gegenwärtig nach einer Mittheilung in den Comptes rendus (im Auszuge Centralblatt 1865, S. 1003; Zeitschr. f. Chemie 1865, S. 702) mit der Untersuchung der Pyrogallussäure, und sie führen an, dafs dieselbe mit Ammoniak, Chinin und Chloracetyl Producte giebt, ähnlich denen des Orcins.

Bezüglich der letzteren möge zu bemerken mir erlaubt sein, dafs die Acetyl- und Brenzoylpyrogallussäure schon im Jahre 1858 im hiesigen Laboratorium von Nachbauer dargestellt und analysirt worden ist (diese Annalen CVII, 244).

Eine Erfahrung über die Liebig'sche Suppe für Säuglinge*);

von Professor Dr. *C. Hecker*,
Director der Gebäranstalt.

Die Schwierigkeiten, welche sich der Ernährung des Kindes im ersten Lebensjahre entgegenstellen, haben ihren inneren Grund darin, dafs man, wenn die Muttermilch nicht

*) Suppe für Säuglinge, mit Nachträgen in Beziehung auf ihre Bereitung und Anwendung von Justus v. Liebig. Braunschweig, Vieweg und Sohn. 1866.

zur Disposition steht, so schwer ein Surrogat für dieselbe beschaffen kann, dessen chemische Beschaffenheit nicht beständig zufälligen, unberechenbaren, dem Kinde aber schädlichen Schwankungen unterworfen ist. Was zunächst die Anwendung einer Amme betrifft, so ist dieses Mittel nur für einen sehr kleinen Bruchtheil der Bevölkerung zugänglich, abgesehen davon aber finde ich immer, dafs die Vorstellungen über die Zweckmäfsigkeit desselben, selbst bei Aerzten, vielfach übertrieben sind. Wer, wie ich, Jahr aus Jahr ein, das Geschäft der Unterbringung von Ammen betreibt, der weifs, dafs es kein undankbareres in der Welt geben kann, und zwar hauptsächlich defswegen, weil verhältnifsmäfsig *selten* Amme und Kind so zu einander passen, dafs alle Betheiligten zufrieden gestellt werden. Es giebt so unzählige Möglichkeiten, die hier den Erfolg vereiteln können, man ist so sehr dem Zufall preisgegeben bei der Wahl eines geeigneten Individuums, dafs man bei grofser Erfahrung schliefslich dahin kommt zu sagen : die Amme leistet unter Umständen vortreffliche Dienste, aber sie ist durchaus keine Panacee, sondern eben ein Mittel, wie jedes andere, das nicht selten ungünstige Wirkungen zeigt.

Wie es mit der künstlichen Ernährung steht, wie hierbei durch Unverstand und Vorurtheil gesündigt, und in Folge dessen gleichsam durch einen vorbedachten Plan in echt spartanischer Weise die nicht vollkommen widerstandsfähigen Kinder durch den Tod ausgeschieden werden, das lehrt die tägliche Erfahrung; aber selbst unter den günstigsten Voraussetzungen gehört namentlich in einer grofsen Stadt doch immer noch ein Zusammentreffen besonderer Umstände dazu, um diese Art der Ernährung mit dauerndem Erfolg in Anwendung zu ziehen, denn man rechnet immer mit einem Factor von unbekannter Zusammensetzung, der Kuhmilch, deren Veränderlichkeit selbst beim Bezuge aus der besten

Quelle oft genug sich constatiren läfst, und deren nicht selten zu beobachtende stark saure Reaction dem Kinde unvermuthet den gröfsten Schaden bringen, namentlich langwierige Diarrhöen zur Folge haben kann.

Bei dieser Sachlage war es von vorne herein mit Freude zu begrüfsen, dafs v. Liebig sich vor einiger Zeit die Aufgabe stellte, für kleine Kinder ein Nahrungsmittel von constanter und mit der Frauenmilch übereinstimmender chemischer Zusammensetzung zu finden. In wie weit dieselbe in der von ihm angegebenen Malzsuppe gelöst worden war, konnte natürlich nur an der Hand der mühsamen Einzelerfahrung geprüft werden; aber sehr bald stellte sich in einzelnen Fällen eine so merkwürdige Uebereinstimmung des Resultates mit der theoretischen Voraussetzung ein, dafs nunmehr die dringendste Verpflichtung von Seiten der Aerzte vorliegt, das ihnen von genialer Hand dargebotene Mittel einer eingehenderen Würdigung zu unterziehen, als es bisher der Fall gewesen ist. Die folgenden Zeilen sollen von einem glänzenden, mit der Liebig'schen Suppe erzielten Heilresultate erzählen, und ich würde mich sehr freuen, wenn sie geeignet wären, auf dem Grunde einer vollkommen sichern und objectiven Erfahrung, wie sie hier vorliegt, einem Mittel zu weiterem Ansehen zu verhelfen, von dem ich die positive Ueberzeugung gewonnen habe, dafs es heilbringend, ja lebensrettend wirken kann; in diesem Resultate würde sich für mich auch am geeignetsten der Dank ausdrücken lassen, zu dem ich mich dem Erfinder in so besonderem Grade verpflichtet fühle.

Mein jüngstes Kind, ein Knabe, ist am 31. Mai 1865 geboren; es wog gleich nach der Geburt 8½ Pfund Z.-G. oder 4250 Grm., war also ganz besonders gut entwickelt. Da nach früheren Erfahrungen zu vermuthen war, dafs auch diefsmal die mütterliche Ernährungsquelle im höchsten Grade

mangelhaft zu Gebote stehen würde, so hatte ich mir diefsmal vorgenommen, mit Umgehung der lästigen Ammenwirthschaft, mich sogleich der Liebig'schen Suppe als einzigen Nahrungsmittels, unter den nöthigen Cautelen der Verdünnung, für das neugeborene Kind zu bedienen. Aber damals waltete ein wahrer Unstern über der Sache; das Resultat eines dreiwöchentlichen Versuches war nicht nur kein befriedigendes, sondern das Kind war stufenweise so heruntergekommen, dafs man auf diese Weise nicht fortfahren konnte. Die Symptomenreihe war etwa folgende : in der ersten Woche nahm das Kind in etwas höherem Grade ab, als die Kinder zu dieser Zeit abzunehmen pflegen, in der zweiten wurden die Ausleerungen zu häufig und verursachten Intertrigo des Afters und der Geschlechtstheile, in der dritten aber so profus, dafs man an der Grenze des Möglichen ankam und mit der Ernährung wechseln mufste. An der Brust einer Amme erholte sich das Kind sehr schnell und gedieh in der nächsten Zeit vortrefflich. Wenn ich heute an diesen Mifserfolg zurückdenke und ihn mit den weiter unten mitzutheilenden späteren Erfahrungen vergleiche, so bin ich noch immer nicht recht im Stande, den Schlüssel zur Erklärung desselben zu finden, glaube aber doch, dafs irgend ein Fehler in der Bereitung des Mittels vorgefallen sein mufs, den ich mit meinen Geschmacksnerven nicht habe herausfinden können, obgleich ich damals täglich die Suppe gekostet, selbst in gröfseren Quantitäten genossen habe. Diefs ist mir um so wahrscheinlicher geworden, als jede andere Erklärung ihre grofsen Bedenken hat : wollte man sagen, dafs vielleicht neugeborene Kinder die Composition nicht vertragen, so kann man theoretische Gründe für diese Annahme nicht zur Geltung bringen, denn es sind eben die Substanzen der Frauenmilch, die ihnen zugeführt werden, und da ihnen diese zusagt, so ist nicht einzusehen, warum sie jene schlecht ver-

dauen sollten; die Erfahrung aber scheint schon jetzt für einzelne Fälle den Beweis geliefert zu haben, dafs die Suppe wirklich bei den kleinsten Kindern mit Vortheil in Anwendung kommen kann. Im speciellen Falle wäre auch vielleicht einer eigenthümlichen Reizbarkeit des Darmcanales, die sich bis jetzt bei allen meinen Kindern in auffallendem Grade herausgestellt hat, als eines Anhaltspunktes für die Erklärung des Mifserfolges zu gedenken; um nur eines anzuführen, so litt das älteste Kind an den heftigsten Koliken und Diarrhöen, so lange es an der Mutterbrust sich befand, und verlor diese Zustände erst, als diese mit der Brust einer allerdings ausgezeichneten Amme vertauscht wurde, eine Erscheinung, die gewifs nicht zu den häufig vorkommenden zu zählen ist. Aber je weiter man sich in dieses dunkele Gebiet der individuellen Dispositionen und Idiosynkrasieen verliert, desto mehr mufs man unbewiesenen Hypothesen Raum geben, und so scheint es mir viel rationeller, wieder auf einen Fehler in der Bereitungsweise der Suppe zurückzukommen. In folgenden Dingen könnte möglicherweise von der Vorschrift abgewichen sein : einmal in dem Zusatz des kohlensauren Kalis in der Weise, dafs zu der einfachen Portion Malz und Mehl nicht 30, sondern weniger Tropfen Alkali hinzugesetzt wurden, ich glaube sogar eine dunkele Erinnerung zu haben, dafs wiederholt von 15 Tropfen die Rede gewesen ist. Ich betone diefs, weil die Erscheinungen, die auf die Anwendung des Mittels folgten, am Meisten Aehnlichkeit mit überflüssiger Säurebildung, mit einem Gährungsprocefs des Darminhaltes hatten, und es nach der Ansicht von Liebig und nach meinen späteren Erfahrungen ganz fundamental auf die stricte Anwendung der vorgeschriebenen Dosis Alkali ankommt. Dann aber war das im Gebrauch gezogene Sieb offenbar nicht fein genug, ein Umstand, auf den sehr viel ankommt, weil in diesem Falle zu viel von

den zerbrochenen Malzhülsetheilchen in die Suppe und in den Magen des Kindes kommt; bei einem feinen Siebe bleibt immer ziemlich viel Rückstand. Sollte ich hiermit die hauptsächlichsten Fehler aufgefunden haben, so würden sie sich in einem anderen Falle leicht vermeiden lassen.

Nachdem das Kind ungefähr 2 Monate an der Amme getrunken hatte, bestimmten mich äufsere Gründe wider meinen Willen, es abgewöhnen zu lassen. Dieser Procefs ging auf dem Lande in aller Regelmäfsigkeit von statten, und als wir Ende September nach München zurückgekehrt waren, wurde der Wechsel der Milch vortrefflich vertragen, das Kind war und blieb bis Ende November ein Bild der Gesundheit. Zu dieser Zeit bekam es plötzlich heftige Diarrhöen, deren nähere Ursache mir unbekannt blieb; ich hege nur noch jetzt die Vermuthung, dafs eine Veränderung in der Fütterung der Kühe eine solche in der Qualität der Milch hervorgebracht hatte. Man zählte 12 bis 15 intensiv grün gefärbte, sehr sauer riechende, aber ohne Kolikschmerzen erfolgende Ausleerungen in 24 Stunden, und war auf der Stelle eifrig, aber vergeblich bemüht, durch gänzliches Fortlassen der Milch, Anwendung von stopfenden Nahrungsmitteln, gährungswidrigen und zusammenziehenden Medicamenten, wie Arg. nitr., Ipecacuanh. u. s. w. den Zustand des Darmcanales wieder zur Norm zurückzuführen. Das Kind fing an bedeutend abzumagern, Mitte December zeigte sich in den Ausleerungen mehr glasiger Schleim, wie früher und in demselbem einige Blutstropfen, die sich in den nächsten Tagen zu gröfseren Blutinseln und Streifen vermehrten. Ohne Zweifel hatte sich jetzt die frühere blofse Hyperämie des Darms in einen Geschwürszustand des Colons mit Arrasion von kleinen Gefäfsen verwandelt, aus der Diarrhöe war eine sogenannte Dysenteria levior entstanden, eine Krankheit, die an anderen Orten kaum gekannt, hier zu den nicht un-

gewöhnlichen Vorkommnissen gehören soll. Diese Affection dauerte mehrere Wochen ununterbrochen fort und wurde schliefslich Anfang Januar unter dem Beirath des Collegen Vogel mit gröfseren Dosen Opium innerlich in Verbindung mit Tannin und Rothwein so weit erfolgreich bekämpft, dafs das Blut aus den Ausleerungen verschwand, aber ich brauche wohl kaum zu erwähnen, dafs der Ernährungszustand des Kindes durch diesen langwierigen Procefs auf das Aeufserste gelitten hatte; es war gänzlich atrophisch geworden, von greisenhaftem Aussehen, und schien sich langsam aufzureiben, um so mehr, als atonische Diarrhöen fortdauerten und ein regelmäfsiger Schlaf ganz verloren gegangen war. Die Zeit der Medicamente war nunmehr gänzlich vorüber, und man hatte nach den Regeln der Schule nur noch eine Zuflucht, nämlich zu einer Amme. Ich bin gewifs der Letzte, der die heilbringende Wirkung dieser Ernährungsart für solche Fälle von Atrophie läugnen wollte; im Gegentheile habe ich die eclatantesten Erfahrungen im positiven Sinne gemacht und halte den Satz der Schule für unanfechtbar und nicht mehr discussionsbedürftig. Aber derselbe hat natürlich nur unter der Voraussetzung einen Sinn, dafs das Kind auch wirklich die Brust annimmt. Hierbei kann man aber auf unüberwindliche Hindernisse stofsen, und ist gezwungen, diese Möglichkeit mit in den Calcul zu ziehen, was, wie mir scheint, bisher nicht mit der genügenden Schärfe geschehen ist. Es wurden dem Kinde in den nächsten vier Tagen eine ganze Reihe von Ammen der verschiedensten Qualität vorgeführt, und alle Kunstgriffe, die sonst zum Zwecke führen, der Reihe nach mit der gröfsten Geduld und Ausdauer in Anwendung gezogen, ohne dafs es auch nur die Miene machte, die Warze zu fassen, geschweige denn daran längere Zeit zu ziehen; es wäre eher verhungert, als dafs es sich zu dieser Kost noch einmal bequemt hätte. Dabei sah man deutlich,

dass die Kraft, die Warze zu fassen, ihm noch keineswegs abging; denn durch diese ganze Zeit hat es fast unaufhörlich geschrieen, und seinen Widerwillen so deutlich kund gegeben, dafs von einer eigentlichen Erschöpfung nicht die Rede sein konnte; stand man von dem Versuche ab, so verfiel es freilich aus der enormen Aufregung in einen Zustand schlummersüchtiger Schwäche. Bei diesen Bemühungen, dem Kinde den Weg seiner Errettung zu octroiren, die übrigens zu den qualvollsten gehören, die man selbst durchmachen kann, mufs ich noch eines Hülfsmittels gedenken, das vielfach angepriesen wird, dessen Zweckmäfsigkeit mir aber in sehr zweifelhaftem Lichte erschienen ist: es besteht darin, dafs sich die Amme provisorisch die Milch aus der Brust ausdrücken und dem Kinde theelöffelweise reichen soll. Abgesehen von der Widerwärtigkeit der bezeichneten Procedur erreicht man auf diese Weise doch nicht, was man will, indem das Kind sich zwar die Milch ruhig eingiefsen läfst, aber defswegen nachher die Warze nicht lieber nimmt; was aber die Hauptsache ist, keine Amme, und wenn sie einen Milchüberflufs ohne Gleichen hat, hält dieses Abmelken eine längere Zeit aus, denn der Stimulus des Saugens ist durchaus für die normale Bildung der Milch nothwendig; wenn er fehlt, so versiegt die ergiebigste Quelle sehr bald und man hat die Amme für weitere Functionen unbrauchbar gemacht.

Nach vier Tagen waren wir also mit dem Kinde nicht einen Schritt vorwärts, sondern um mehrere zurückgekommen. Der Mifserfolg war sehr lehrreich und regte nebenbei in mir die Frage an: was denn in ähnlichen Fällen, die doch häufig genug vorkommen, Solche thun, die sich überhaupt keine Amme verschaffen können, entweder, weil eine solche am Orte nicht zu haben ist, oder weil das Geld zu ihrer Bezahlung und Erhaltung fehlt, und wäre hier nicht ein

Mittel unschätzbar, das sich Jeder, gleichgültig ob reich, oder arm, verschaffen könnte, um damit sein Kind am Leben zu erhalten. Diese Betrachtungen ergaben sich wie von selbst, denn was sollte man nun thun? Das Kind war jetzt in der That so elend, so skeletartig abgemagert, dafs es unmöglich mehr lange leben konnte, und nach dem übereinstimmenden Urtheil der Aerzte die Kunst die Segel streichen mufste; nur mit einem Factor konnte man allenfalls noch rechnen, nämlich mit der ungewöhnlichen Lebenszähigkeit, die bis jetzt von dem Kinde entwickelt worden war. Diese war allerdings durch ein vortreffliches Mittel in der letzten Zeit unterstützt worden, das ich auf den Rath meines Freundes Lindwurm in Anwendung gezogen, nämlich durch das nach der Liebig'schen Vorschrift kalt bereitete wässerige Fleischextract (siehe diese Annalen XCI, 244), dem noch ein Zusatz von Rothwein gemacht wurde; es machte ganz den Eindruck, als ob das Leben hierdurch, wie durch ein Excitans gleichsam vor dem Erlöschen von Tag zu Tag bewahrt wurde; aber was konnte schliefslich diese künstliche Lebensverlängerung helfen, da das Fleischextract auf die Sistirung der Diarrhöen keinen Einflufs ausübte, diese vielmehr in Quantität und Qualität wie früher fortbestanden. Nunmehr kam ich ohne irgend eine äufsere Anregung auf die Idee, noch einmal einen Versuch mit der Liebig'schen Suppe zu machen, und führte dieselbe ohne den geringsten Verzug aus; um nach keiner Richtung ein Versehen zu machen, beauftragte ich meine Frau, sich direct im Liebig'schen Hause die nöthigen Instructionen zu erholen, welche denn auch nicht nur mit der gröfsten Bereitwilligkeit, sondern mit einem nicht hoch genug anzuschlagenden humanen Interesse ertheilt wurden.

Am 24. Januar bekam das Kind zum ersten Male die Suppe; es nahm sie mit der gröfsten Begierde, und ich

kann wirklich sagen, dafs ich kaum jemals einen so schlagenden Erfolg von einem innerlich dargereichten Mittel gesehen habe, als von diesem: schon nach einigen Stunden hatten die Ausleerungen ihren scharf sauren Geruch etwas verloren, es zeigten sich in der lauchgrünen Färbung derselben einzelne gelbliche Streifen, und am folgenden Tage war das Aussehen einzelner Stühle schon intensiv gelb, während andere noch das frühere Colorit an sich trugen. Auf diese ersten Erfolge baute sich dann allmälig, mit mannigfachen Schwankungen freilich, die Reconvalescenz auf; in den ersten Wochen namentlich wurde zwar die Beschaffenheit der Defäcationen, wie angeführt, besser, aber ihre Quantität nahm nicht in dem Grade ab, dafs man auf eine gedeihliche Aenderung im Stoffwechsel und in der Ernährung schliefsen konnte; hier half das Auskunftsmittel, dafs man die Suppe fast zu gleichen Theilen, später im Verhältnifs von 2 : 1 mit Wasser verdünnte; das Nahrungsmittel war für das kranke Kind zu kräftig gewesen, und noch auf dem Wege der Verdünnung kam man, aber dann bald zu der so wünschenswerthen Reduction in der Zahl der Ausleerungen. Der Schlaf ferner, ohne den die Ernährung bei Kindern unter keinen Umständen Fortschritte machen kann, wollte sich gar nicht mehr wiederfinden, und die Nachtruhe mufste noch oft durch 1 bis 2 Gutt. tinct. opii künstlich hervorgerufen werden. Aber auch diese Störung hat sich ausgeglichen, und wer jetzt, nach 4 Wochen, das Kind gegen früher vergleicht, der wird zwar die Spuren der Krankheit noch deutlich entdecken, er wird es blafs und zurückgeblieben, mit schwankendem, der Stütze bedürftigem Kopfe finden, aber ohne Zweifel ist es vollkommen in die Reconvalescenz getreten, ja eigentlich schon über diese hinaus, da der Heifshunger, wie er bei Genesenden einzutreten pflegt, und bei ihm in der verflossenen Woche nicht schnell genug befriedigt wer-

den konnte, schon einem Zustande gröfserer Ruhe Platz gemacht hat; von Tag zu Tag sieht man, wie das Körperchen wieder zunimmt, und wie sich das Barometer für das Wohlbefinden eines kleinen Kindes, das Lachen, welches in den letzten 2 Monaten gänzlich verschwunden war, wieder eingestellt.

Am Schlusse dieses Berichtes, welcher, wie ich glaube, zu zeigen geeignet ist, was unter Umständen in den verzweifeltsten Fällen geleistet werden kann, wenn sich die Wissenschaft mit einer sorgfältigen und kundigen Ueberwachung der Detailbehandlung verbindet, möchte ich noch ein paar Worte über die Einwürfe sagen, die gewöhnlich gegen die allgemeinere Anwendbarkeit des Liebig'schen Präparates erhoben werden. Zunächst hört man oft sagen, die Sache sei zu complicirt, zu schwer zu erlernen. Diese Bemerkung könnte doch wohl nur für die ungebildete, dem Denken abgewandte Volksklasse Geltung haben; denn eine gebildete Frau wird sich gewifs nicht gern das Armuthszeugnifs ausstellen wollen, dafs sie die Vorschriften, wie sie in dem jüngst erschienenen, oben citirten Schriftchen klar und deutlich enthalten sind, zu befolgen nicht im Stande sei; die Regeln, die dort abgegeben werden, sind durchaus nicht schwieriger, als wie sie manches Kochrecept enthält, und in der Küchenpraxis kommt es täglich vor, dafs darauf gemerkt werden mufs, ob eine Flüssigkeit dicklich wird, oder süfs schmeckt u. s. w. Ich glaube also, dafs dieser Einwand ganz ungegründet und hauptsächlich durch die Scheu vor dem Neuen hervorgerufen worden ist. Was die niederen Schichten betrifft, so bezweifle ich keinen Augenblick, dafs Liebig sehr bald eine Bereitungsweise auch für diese angeben wird, bei der namentlich der Zusatz des Alkalis in einer kein Denken erfordernden Form geschehen müfste. Ein zweiter Einwurf zieht gegen die Mühsamkeit und ver-

hältnifsmäfsige Langwierigkeit der Manipulation zu Felde; aber auch dieser läfst sich meiner Meinung nach leicht widerlegen. Wenn eine Mutter in der Pflege ihres Kindes überhaupt sorgfältig ist, so wird sie bald finden, dafs die Mühe hierbei keine viel gröfsere ist, als die auf eine exacte künstliche Ernährung nach der gewöhnlichen Methode verwendete; wenn man hier genau nach der Vorschrift handeln will, so mufs man auch eine Menge Proceduren vornehmen, damit die Kuhmilch der Frauenmilch ähnlich wird: da erstere constant sauer reagirt, letztere aber neutral, so mufs man die Säure abstumpfen, ferner den richtigen Grad der Verdünnung anwenden, einen bestimmten Zusatz von Zucker machen u. s. w., alles Dinge, die im Kindszimmer vollauf zu thun geben, wobei noch zu erwägen ist, dafs man die Milch nicht, wie die Liebig'sche Suppe, 24 Stunden stehen lassen kann. Einen Vergleich mit den Widerwärtigkeiten, die mit einer Amme in ein Hauswesen einziehen, hält die Mühe der Suppenbereitung nun vollends aus: eine Frau, die öfter die unangenehme Rücksichtsnahme auf eine solche in Bezug auf Nahrung, Beschäftigung, etwaige Gemüthsaufregung durchgemacht hat, wird es als einen Zustand grofser Verbesserung empfinden, wenn sie in vollständiger Unabhängigkeit täglich eine Stunde oder vielleicht etwas mehr auf die Bereitung der Liebig'schen Suppe verwenden soll.

Eine weitere Erfahrung über den Werth der Liebig'schen Suppe*);

von Dr. *Ludwig Walther.*

In unserem „ärztlichen Intelligenzblatte" vom 5. März laufenden Jahres hat Herr Hofrath Dr. Hecker eine Erfahrung über die Liebig'sche Suppe für Säuglinge mitgetheilt. Erlauben Sie mir, verehrter Herr Collega, Ihre Aufmerksamkeit nochmals auf diese Erfindung v. Liebig's lenken zu dürfen.

Dieses Mal handelt es sich bei Anwendung der Suppe nicht um einen Säugling, sondern um ein durch einen lange andauernden Typhus in seiner Ernährung sehr heruntergekommenes, durch fortdauerndes Erbrechen der sonst sehr leicht verdaulich scheinenden Nahrungsmittel im höchsten Grade geschwächtes junges Mädchen von dreizehn Jahren. Gewöhnliche Fleischsuppe, Kuhmilch, Bier, Wein, Kaffee — Alles ohne Ausnahme wurde von der Kranken stets, ja selbst Wasser wurde sehr häufig noch in der sechsten Woche des Typhus, der während seiner ganzen Dauer mit entschiedenem Keuchhusten einherging und in dessen Folge sich ein bedeutender, über einen Schoppen gutartigen Eiters enthaltender Abscefs zwischen dem rechten Schulterblatte und der Wirbelsäule gebildet hatte, ausgebrochen. Die Kranke war dem Tode durch Erschöpfung nahe, die Abmagerung derselben war in so hohem Grade, wie ich sie kaum bei einem an Lungentuberculose Verstorbenen jemals beobachtet habe, vorhanden, der Puls war ungleich, sehr beschleunigt, ganz leer, die Diarrhöe dauerte noch an, kurz die Kranke bot das Bild einer in der kürzesten Zeit Sterbenden dar; dabei, wie erwähnt, Erbrechen alles Genossenen.

---

*) Aus einem Schreiben an die Redaction des Münchener „ärztlichen Intelligenzblatts, Nr. 12, 1866", in welchem auch Herrn Hofrath Hecker's Aufsatz abgedruckt ist. Der von Dr. Walther, einem der ausgezeichnetsten practischen Aerzte Münchens, beschriebene Fall ist merkwürdig genug und ohne Zweifel für viele Aerzte in weiteren Kreisen von Interesse. *J. L.*

Ich entschlofs mich daher, der Kranken die Liebig'sche Suppe, welche ich schon häufig bei in ihrer Ernährung sehr heruntergekommenen Kindern mit dem besten Erfolge gegeben, verabreichen zu lassen, und mein Beginnen war von dem schönsten Erfolge gekrönt. Die ersten drei Löffel der Malzsuppe wurden nicht ausgebrochen; ich konnte sogleich die Gabe dieses Nahrungsmittels vermehren und nach acht bis zehn Tagen war ich so weit gekommen, dafs unter sichtlicher Zunahme der Körperfülle, obwohl bei noch fortdauerndem Fieber der Kranken, ungefähr eine Mafs Milch in der Malzsuppe genossen und auf das Beste vertragen wurde, indem nach und nach die Diarrhöe sich verminderte und endlich kothige Stühle sich einstellten. Dabei ist anzuführen, dafs die Kranke auch jetzt noch täglich drei Mal eine grofse Portion dieses Malzbreies mit grofser Begierde und hohem Genusse zu sich nimmt, obwohl dieselbe nun in vollster Reconvalescenz sich befindet; gebratenes Fleisch und etwas Wein mit gutem Appetit geniefst. Neben der Malzsuppe erhielt die Kranke alle zwei Stunden zwei Efslöffel voll von dem Infusum carnis salitum, einem ebenfalls von Hrn. v. Liebig empfohlenen Arznei- und Nahrungsmittel.

Ich halte die Sache für wichtig genug, um meine verehrten Herren Collegen hiermit auf die Malzsuppe bei typhösen Krankheitsvorgängen aufmerksam zu machen, da meines Wissens bis jetzt dieses Nahrungsmittel bei derartigen Erkrankungen nicht gegeben worden ist. Den öfter gehörten Vorwurf der Umständlichkeit bei Anwendung des Breies hat schon Hr. Hofrath Dr. Hecker im oben erwähnten Aufsatze gründlich widerlegt, — ich füge nur noch bei, dafs in den Apotheken Münchens die Mischung von Malz und Waizenmehl mit der nothwendigen Menge Alkali in einzelnen Paketen abgewogen sich vorräthig befindet, und dafs das Kochen des Breies eben so wenig Umstände macht, als das einfache Sieden der Milch. Aufserdem ist das Mittel sehr wohlfeil und daher auch für die Armenpraxis ganz leicht einzuführen.

Nachtrag zu meiner Suppe für Säuglinge;

von *Justus von Liebig.*

Seit der Bekanntwerdung meiner Vorschrift für die Bereitung einer künstlichen Frauenmilch durch die „Deutsche Reichszeitung" (vom 16. Januar 1865) und diese Annalen (Bd. CXXXIII, 374) sind so viele Anfragen von Müttern und Aerzten um Erläuterung und um bestimmtere Angaben über die Anwendung dieser Suppe an mich gerichtet worden, dafs mir die briefliche Beantwortung jeder einzelnen ganz unmöglich gewesen ist; ich halte es für nützlich, die geäufserten Wünsche und Anstände in diesem Artikel zu erledigen.

Kali. — Manche haben den Zusatz von Kali für unnöthig erachtet und andere wieder geglaubt, dafs das Kali gleich gut durch Natron ersetzt werden dürfe.

Um den Zusatz des Alkalis richtig zu würdigen, mufs man sich daran erinnern, dafs die alkalische Beschaffenheit des Blutes eine nothwendige Bedingung für den normalen Athmungsprocefs und für die Absonderungsprocesse ist, und so mufs denn die Speise eines Menschen und das Futter eines Thieres stets eine gewisse Menge Alkali in einer für die Herstellung der richtigen Blutbeschaffenheit geeigneten Form enthalten. Gekochtes und mit Wasser ausgelaugtes Fleisch, gekochtes Eigelb oder Eiweifs verlieren in Folge der Entziehung der alkalischen Salze ihr Ernährungsvermögen; sie sind keine Nahrungsmittel mehr.

In dem Fleisch und den Hülsenfrüchten sind phosphorsaure Alkalien enthalten, welche eine alkalische Reaction besitzen; bei der Ernährung mit diesen Speisen tritt eine Spaltung dieser Salze ein, welche darin besteht, dafs ein Theil des Alkalis in dem Blute bleibt, während der Rest als

saures Salz durch die Nieren abgeschieden wird, wodurch der Harn eine saure Reaction empfängt.

Mit Waizenbrod allein konnte darum in den Versuchen von Magendie bei Ausschlufs aller anderen Speisen auf die Dauer ein Thier nicht am Leben erhalten werden, weil das Waizenmehl ein saures phosphorsaures Salz enthält, welches kein Alkali an das Blut abgiebt. Roggenbrod (oder Mehl) enthält mehr Alkali als Waizenbrod und ist darum für sich allein genossen ernährungsfähiger.

Diese Verhältnisse wirken in der Regel auf den erwachsenen Menschen nicht nachtheilig ein, da ihn sein natürlicher Instinct in der Wahl und Mischung seiner täglichen Speise leitet und schützt; die Eier schmecken ihm am Besten mit Salat oder grünem Gemüse; da wo viel Kalbfleisch gegessen wird, corrigirt er, was diesem fehlt, durch Bier (siehe Chem. Briefe, 31. Brief). Bei einem Kinde ist diefs anders; es mufs zu sich nehmen, was ihm in den Mund gesteckt wird; ein an sich gesundes richtig genährtes Kind schreit nicht stundenlang, es schläft seine 16 Stunden täglich, es leidet weder an Verstopfung noch an Diarrhöe und nimmt täglich an Gewicht um etwas zu.

Man versteht, dafs wenn dem Kinde die ihm von der Natur bestimmte Nahrung versagt ist, die Mutter oder die Wärterin das Instinctgesetz vertreten mufs, und sein Gedeihen abhängt von der richtigen Wahl und Mischung der Speise. Man kann, ohne Gefahr sich zu irren, annehmen, dafs der gewöhnliche Mehlbrei die nächste Ursache der meisten Krankheiten und der Hälfte aller Sterbfälle bei Säuglingen auf dem Lande und in grofsen Städten ist.

Bei der Bereitung einer Speise für ein Kind aus Milch und Waizenmehl (Zwieback oder Milchbrod) ist der Zusatz eines Alkalis für die normale Ernährung durchaus noth-

wendig; es ist aber nicht gleichgültig, welches Alkali dazu gewählt wird.

In allen unseren Speisen ist das darin enthaltene Alkali *Kali* und nicht Natron, und so sind in den Salzen der Milch, der Fleischflüssigkeit oder dem Muskelsafte und in den Blutkörperchen wesentlich Kalisalze enthalten; eine gewisse Menge Kochsalz gehört mit dazu, aber nicht *Natron.*

Anstatt der Lösung des einfach-kohlensauren Kalis (Kali depuratum), welches häufig sehr unrein und, wenn es aus Weinstein dargestellt ist, zuweilen Cyankalium enthält, finde ich es zweckmäfsiger, eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali (Kali bicarbonicum crystallisatum) anzuwenden; diese wird dargestellt durch Auflösung von 2 Theilen doppelt-kohlensaurem Kali in 11 Th. Wasser. Sie enthält genau so viel Kali als die früher angegebene Lösung von einfach-kohlensaurem Kali.

Milch. — Das Verhältnifs der Milch in meiner Kindersuppe hat mich vielfach beschäftigt, und ich habe viele Versuche angestellt, um die Milch durch Anwendung einer entsprechenden Menge Erbsenmehl ganz auszuschliefsen; ein solches ohne Milch bereitetes Nahrungsmittel hat aber stets einen strengen Geschmack, den zu beseitigen mir nicht gelungen ist; ich habe mich später überzeugt, dafs eine gewisse Menge Fett (Butter) in der Nahrung des Kindes überaus nützlich, vielleicht ganz unentbehrlich ist. Das Fett liefs sich aber auf keine andere Weise gleich zweckgemäfs wie durch Milch ersetzen.

Nach meiner Vorschrift enthält die Kindersuppe etwa 40 pC. des in der Frauenmilch enthaltenen Fettes (Butter), und auf weniger glaubte ich nicht herabgehen zu sollen. Die Erfahrung hat bewiesen, dafs das Kind mit dieser Fettmenge ausreicht.

Da die Milch in der Bereitung der Kindersuppe nicht entbehrt werden kann, so meinen viele, dafs sie sich überhaupt durch gute Kuhmilch mit einem Zusatz von Milchzucker und Kali ersetzen liefse. Sehr viel kommt hier auf das Verhältnifs an; eine unrichtige oder ungeeignete Mischung giebt sich nach einiger Zeit durch leichte Krankheitserscheinungen zu erkennen; das Kind schreit oder schläft nicht, Verstopfung und Diarrhöe wechseln bei ihm ab. Thatsache ist, dafs die Kinder die Suppe lieber nehmen und leichter vertragen als reine Kuhmilch mit dem Zuckerzusatz, und dafs viele der erwähnten kleinen Leiden von selbst beim längeren Gebrauch der Suppe verschwinden.

Auch ganz gesunde Frauen, die ihr Kind selbst stillen, finden sich häufig genöthigt, die Nahrung, die sie dem Kinde reichen, durch künstliche Zubereitungen zu verstärken, und die beste ist offenbar die, von der man mit einiger Sicherheit im Voraus weifs, dafs sie das gesunde Kind gesund erhält; dafs die Malzsuppe bei einem kranken Kinde den Arzt nicht entbehrlich machen kann, ist selbstverständlich.

Malzmehl. — Von mehreren Apothekern des Continents und Englands sind Mischungen von Malzmehl, Waizenmehl und doppelt-kohlensaurem Kali in den Handel gebracht worden, welche, obwohl nach meiner Vorschrift zusammengesetzt, dem beabsichtigten Zweck nur unvollkommen entsprechen; die damit bereitete Suppe ist immer schleimig wie Gerstenschleim.

Der Fehler liegt einfach in der allzufein-pulverigen Beschaffenheit des Malzmehls.

Das Malzmehl sollte eigentlich sein wie es der Bierbrauer verwendet, der mit gebrochenem oder geschrotenem Malz in dem Maischprocefs eine süfse, klare, dünne Würze erhält. Bei der Anwendung von feingestofsenem Malz würde er eine trübe schleimige Flüssigkeit erhalten.

Die Gerste und das daraus bereitete Malz enthält nämlich einen Stoff, der in seinen Eigenschaften zwischen Cellulose und dem eigentlichen Stärkmehl steht und in feinem Pulver in heifsem Wasser zu einem Schleim aufquillt; in grobem Pulver nimmt dieser Stoff ebenfalls Wasser auf, aber die Körnchen bleiben zusammenhängend. In dem Maischrückstande von geschrotenem Malze sieht man diese Körner sehr deutlich; sie werden durch Jod nicht blau gefärbt.

Es wird hieraus verständlich sein, warum in meiner Vorschrift das in einer Kaffeemühle gebrochene Malz vorgeschrieben ist. Eines der schlechtesten Präparate dieser Art ist von den Herren Savory und Moore in London in den Handel gebracht worden unter dem Namen einer verbesserten Zubereitung der Suppenbestandtheile; ihre Absicht war übrigens nicht, ein vollkommeneres Nahrungsmittel für die Kinder herzustellen, sondern beschränkte sich lediglich darauf, den Köchinnen einige Mühe zu ersparen.

Das langsame Erwärmen, Abwarten der Zuckerbildung, Kochen und zuletzt das Durchseihen waren — so meinten die Herren — grofse Unvollkommenheiten, die sie beseitigen könnten; diefs haben sie denn auch gethan, freilich mit Verzicht auf alle der Bereitung der Suppe zu Grunde liegenden wissenschaftlichen Principien.

Die Suppenmischung der Herren Savory und Moore enthält Malz, Mehl und Kali ganz nach meiner Vorschrift, aber das Malz ist demselben eben so feingemahlen als das Waizenmehl zugemischt; dadurch werde, so dachten sie, das Durchseihen unnöthig gemacht, und um das Kochen zu umgehen schreiben sie vor, das Suppenpulver solle mit seinen gleichen Gewichtstheilen Milch angerührt und dann mit 5 bis 6 Thln. siedendem Wasser gemischt werden; nach der Abkühlung sei die Suppe fertig.

Nach dieser Vorschrift bleiben alle unverdaulichen Theile des Malzmehls (beinahe 1/3 des ganzen Malzes) in der Suppe, welche nach der meinigen beim Abseihen abgesondert werden. In Beziehung auf Milch und Wasser kehrten die Herren Savory und Moore meine Vorschrift einfach um, zum Beweis, wie wenig sie den Kern derselben begriffen.

Das in einem Mörser feingestofsene Malz, wie diefs häufig bei Apothekern geschieht, liefert eine Suppe, welche dyspeptische Erscheinungen, namentlich Durchfall, verursacht; sie rühren von den harten Spitzen der Spelzen des Malzes her, welche beim Stofsen dem Malzpulver beigemischt bleiben und die auf die Eingeweide des Kindes gleich feinen Nadeln wirken.

Das Durchseihen der fertigen Suppe mufs darum durch ein feines Sieb geschehen; ein Stück gut gereinigtes Florzeug kann die Stelle des Siebes ganz gut vertreten.

Ich habe häufig darüber klagen hören, dafs die Bereitung meiner Suppe zu viel Aufmerksamkeit und Mühe in Anspruch nehme, und ich verkenne nicht, dafs dieser Glaube ihrer Verbreitung und Anwendung im Wege steht; ich habe aber immer wahrgenommen, dafs die Personen, die sich einmal damit vertraut gemacht haben, ihre Zubereitung weder schwierig noch besonders zeitraubend finden.

Das schwer überwindbare Vorurtheil der Wärterinnen oder Köchinnen ist thatsächlich eines der gröfsten Hindernisse für die Anwendung der Suppe in den meisten Häusern, wo die Frauen mit dergleichen Zubereitungen nicht umzugehen wissen.

Eine in der Bereitung der Suppe wohlerfahrene Frau äufserte hierüber folgendes: „Ich lasse in meiner Küche einen gewöhnlichen Milchbrei aus 1 Loth Waizenmehl und 10 Loth Milch kochen; ich setze sodann dem fertigen Brei, den mir die Köchin siedendheifs in mein Zimmer bringt, 1 Loth Malz-

mehl gemischt mit 2 Loth Wasser und 30 Tropfen Kalilösung zu und stelle das Gefäfs nach dem Umrühren auf ein angezündetes Nürnberger Nachtlicht zur Erhaltung der für die Zuckerbildung nöthigen Temperatur; nach einer halben Stunde ist die Suppe dünn und süfs. In dieser Weise macht mir die Bereitung keine Mühe und nimmt mir keine Zeit."

Bereitet man die Suppe nach der zweiten Methode, indem man die Mischung von Waizenmehl, Malzmehl, kohlensaurem Kali, Wasser und Milch bis zum Verdicken erhitzt, so genügt es, wenn man diesen Punkt erreicht hat, sie an einen warmen Ort zu stellen, wo sie sich nicht abkühlen kann, etwa eine halbe Stunde lang, ohne sich weiter darum zu bekümmern, und man hat, wenn man einmal mit der richtigen Temperatur sich vertraut gemacht hat, alsdann für die Zuckerbildung das Beste gethan.

In beiden Fällen ist das nachherige Erhitzen zum Sieden für die Verhütung des Sauerwerdens bei ihrer Aufbewahrung und zuletzt zur Zerstörung der Pilzsporen, die sich in allem Mehle finden, unumgänglich nöthig.

Anstatt der Mischung von Waizenmehl, Malzmehl und doppelt-kohlensaurem Kali, welche neuerdings von verschiedenen Industriellen in den Handel gebracht worden ist, scheint mir eine Mischung von Malzmehl mit doppelt-kohlensaurem Kali (auf 1 Pfund gebrochenes oder geschrotenes Malz, von welchem die gröbsten Spelzen durch ein Sieb abgeschlagen sind, 1 Loth doppelt-kohlensaures Kali) als Handelsgegenstand sehr viel zweckmäfsiger zu sein, denn das Haupthindernifs, welches der Verbreitung der Suppe auf dem Lande entgegensteht, ist die Schwierigkeit für die Leute, sich das Malzmehl und das Kali zu verschaffen. Mehl und Milch finden sich in jeder Haushaltung. Zwei mit einem Kartenblatt abgestrichene Efslöffel Waizenmehl, zwei gleiche Löffel von dem besagten groben Malzpulver mit dem Kali,

10 volle Efslöffel abgerahmte Milch und 2 bis 3 volle Efslöffel Wasser geben ein ziemlich richtiges Verhältnifs zur Darstellung der Suppe ab.

Für die Verbreitung der Anwendung der Suppe wäre es vielleicht zweckmäfsig, wenn in den Hebammenschulen die künftigen Hebammen in der Bereitung der Suppe unterrichtet würden und da die Darstellung der Suppe im Grofsen weniger Schwierigkeiten noch hat als im Kleinen, namentlich wenn alle Operationen auf einem Dampf- oder Wasserbade vorgenommen werden, so scheint es mir nicht unmöglich zu sein, in jedem Dorfe oder auch in Städten eine geeignete Person zu finden, welche gegen eine kleine Entschädigung für die Mühe, die sie den Müttern abnimmt, die Suppe für den Bedarf der Säuglinge in einer Gemeinde zubereitet. Diefs müfste freilich unter der Aufsicht eines Arztes geschehen, der die Qualität des Waizenmehls, des Malzes und der Milch controlirt. An vielen Orten, namentlich in Gebirgsgegenden, ist die Sterblichkeit der Säuglinge erschreckend grofs und jeder einsichtige Arzt ist darüber nicht im Zweifel, dafs sie wesentlich durch eine unvollständige Ernährung herbeigeführt wird. Es wäre von ganz besonderem Interesse, wenn erleuchtete und wohlwollende Behörden den Versuch der Einführung dieser Suppe an solchen Orten machen würden, und ihr Einflufs auf die Sterblichkeit liefse sich alsdann durch statistische Erhebungen mit Sicherheit festsetzen.

Was den Gebrauch und die Anwendung der Suppe berifft, so halte ich es für am Besten, in einigen Fällen in dem Folgenden die Mütter selbst sprechen zu lassen.

Erster Fall. „Unser Mädchen bekam die ersten vier Wochen eine Mischung von Kuhmilch, Wasser und etwas Milchzucker; im zweiten Monat täglich $^1/_2$ Portion Suppe ($^1/_2$ Loth Waizenmehl, $^1/_2$ Loth Malzmehl, 5 Loth Milch und 15 Tropfen Kali) auf zweimal, mit etwas Wasser oder auch

Milch gemischt, so dafs das Kind die früher gewohnte Quantität bekam; später bekam es die halbe Portion auf einmal unvermischt, noch später $^3/_4$ Portion, so dafs es lange nur eine Mahlzeit des Tages hatte; dazwischen bekam es alle 2 bis 3 Stunden Milch, unvermischt.

„Die Fütterung mit $^3/_4$ Portion that ziemlich lange gut, bis nach 6 bis 8 Wochen das Kind öfter des Nachts etwas verlangte; es schrie und konnte nicht beruhigt werden. Da gab ich eine ganze Portion auf zweimal und bin damit bis jetzt ausgekommen; die Suppe wird zwischen 10 und 11 Uhr Vormittags gekocht und die eine Hälfte vor Tisch, die andere gegen 7 Uhr des Abends gegeben; es wird so viel Milch dazugeschüttet, dafs das Volum so viel als die frühere Milchportion ausmacht. Des Nachts erhält das Kind jetzt Zuckerwasser, in der Zwischenzeit des Tages zum Trinken Milch.

„Ganz im Anfang probirte ich, dem Kinde mehr als eine halbe Portion des Tages zu geben, allein es war nicht auszuhalten vor Stoffwechsel; die Production ging immer fort in stets normaler Gestalt und Farbe. Das Kind wurde ganz schwerfällig; keins von meinen anderen vier Kindern kam dem Malzsuppenkind an Stärke und Gesundheit in demselben Alter gleich."

Zweiter Fall. „Das Kind, ein Knabe, war in seiner körperlichen Entwickelung zurückgeblieben und von Geburt an sehr klein. Mit 4 Monaten begann ich, dem Kinde die Suppe zu geben, im Anfang einmal des Tages $^1/_2$ Portion in einem Saugfläschchen, nach ein paar Tagen zweimal, dann dreimal; in der Nacht bekam es die Brust, bis zu dem Alter von 6 Monaten, wo ich die Milch verlor. Von da an bekam es die Suppe alle 3 Stunden, um 7 und 10 Uhr Vormittags und um 1, 4, 7, 10 Uhr Abends, des Nachts um 12 Uhr, 2 und 5 Uhr, jetzt nach dem Alter von 9 Monaten nur

einmal des Nachts. Zur Nachtsuppe nehme ich stets viel mehr Milch und Wasser, und wenn die Beschaffenheit seines Unterleibes es erforderte, nur Milch mit Malz gekocht, d. h. ohne Zusatz von Mehl, aber mit Hinzufügung von 15 Tropfen Kali und etwas Wasser.

„Als durstlöschendes Getränk bekam es Milchzucker-Wasser, doch erregte ihm die Suppe sehr wenig Durst nach anderen Getränken; ich könnte sagen, sie diente unserem Kinde als Speise und Trank, und es ist schwer, bei ihm einen Unterschied aufzufinden, der bei der Brust oder bei der Suppennahrung stattgefunden hatte, aufser allen Vorzügen einer richtigen Nahrung, weniger — fast keine Blähungen, mehr regelmäfsigen Stuhlgang, und leicht war das bessere Aussehen und das Dickerwerden des Kindes zu bemerken."

Dritter Fall. „Meine beiden Mädchen (Zwillinge) waren genau 8 Wochen alt, als ich mit der Suppe anfing; sie bekamen zusammen eine Portion von 10 Loth Milch, verdünnt mit $^1/_3$ Zuckerwasser auf zweimal des Morgens und Abends; in der Zwischenzeit bekamen sie Milch, halb mit Wasser verdünnt und etwas mit Zucker gesüfst. Als sie $^1/_4$ Jahr alt waren bekamen sie die Suppe dreimal täglich, des Morgens 9 Uhr, Mittags 12 Uhr und Abends 7 Uhr. Nachmittags um 4 Uhr bekamen sie Milch, verdünnt mit Zuckerwasser und dasselbe zum Trinken Nachts.

„Mit 4 Monaten gab ich die Suppe, unverdünnt mit Wasser, bei der Milch liefs ich erst nach 6 Monaten das Wasser hinweg, da ich immer fand, dafs die Kinder die Suppe leichter vertrugen, als die Milch.

„Als die Kinder 4 Monat alt waren, bin ich bei der Anzahl der Mahlzeiten geblieben und habe nur die Portionen vermehrt; mit 6 Monaten haben sie das Fünffache der ersten Portion gebraucht; diefs letztere Quantum trinken sie jetzt

nach 8 Monaten in zweimalen um 9 Uhr Morgens und 7 Uhr Abends, des Nachmittags gebe ich ihnen jetzt eine Wassersuppe von Griesmehl, Semmel, Reis u. s. w. mit einer Messerspitze von dem amerikanischen Fleischextract — denn sie müssen doch einmal einen Uebergang zu anderer menschlicher Nahrung machen. Ehe nicht die vier ersten Zähnchen heraus sind, ändere ich an der jetzigen Fütterung nichts; ich wollte ihnen hier (auf dem Lande) des Abends eigentlich nur Milch geben, aber sie mufsten so sehr viel davon trinken, um das Gefühl der Sättigung wie von der Suppe zu haben, dafs ich ihnen zu ihrem grofsen Vergnügen die Suppe auch für den Abend bereitet habe.

„Die sonstigen Functionen gehen bei meinen Mädchen sehr regelmäfsig von statten; Verstopfung und Diarrhöe kommen nicht vor. Weiter habe ich nichts hinzuzufügen als höchstens die Bemerkung, dafs ich diese ganzen 8 Monate hindurch Tag für Tag die Suppe selbst gekocht habe, den Bedarf für den Tag auf einmal, und dafs ich dieselbe niemals zweimal aufgewärmt habe; was die Kinder übrig liefsen, wurde weggeschüttet oder vielmehr von meinen anderen ausgetrunken."

Bemerkung. Man wird wahrnehmen, dafs in diesem dritten Fall die Kinder in den ersten 2 Monaten die Suppe gesüfst erhielten; sie waren vorher an eine süfsere Nahrung gewöhnt. Schädlich zeigte sich der kleine Zuckerzusatz nicht, aber es scheint mir besser, denselben ganz auszuschliefsen, denn es wird damit nur ein ganz unnöthiger Fettansatz herbeigeführt.

Vierter Fall. „Wir sind durch Ihre gütige Vermittelung im Stande gewesen, den ersten Versuch mit Liebig'scher Suppe hier in D. durchzuführen und er ist als geglückt zu betrachten. Unser Töchterchen ist jetzt 6 Wochen alt, und kennt aufser etwas Camillenthee nichts weiter als Liebig's

Suppe, die sie vom Tage nach ihrer Geburt an aus dem Täfschen trank. Später brauchten wir eine Flasche mit einem Caoutchoucschlauch, und mufsten die Suppe mit etwas mehr Wasser und $^1/_6$ Milch verdünnen. Unser Kind gedeiht vortrefflich und da es bei uns geglückt ist, so hat sich das Süppchen schnell Eingang verschafft und wird vielfach angewendet und von Aerzten und Hebammen empfohlen. Dem leidigen Ammenwesen gegenüber ist diese Ernährung eine Wohlthat." (Briefauszug.)

Fünfter Fall. Ein krankes Kind. „Schon früher wünschte ich Ihre Suppe für unser Kind anzuwenden, allein die Ausführung scheiterte an der Köchin, die den gewöhnlichen Mehlbrei für das Natürlichste und Beste fand und wie alle derartigen Autoritäten durch nichts von diesem Ernährungsgrundsatze abzubringen war.

„Diesen Sommer wurde nun mein Kind von einer heftigen Kindercholera heimgesucht, und der Arzt behauptete, nur durch den Genufs von Frauenmilch könne es gerettet werden; das einjährige Kind nahm aber die Brust nicht mehr an. Ich machte defshalb den Arzt auf ihre Kindersuppe aufmerksam und gab ihm ihre Abhandlung in dem Blatte „Daheim" Nr. 35, 1865, zu lesen.

„Mit grofser Freude vernahm ich, als er dieselbe als Nahrungsmittel für mein Kind anordnete, und ich machte mich alsbald an die Herstellung derselben; im Anfang machte es meiner Frau viele Mühe; nun aber ist sie reichlich dafür belohnt durch die alsbaldige Genesung und jetzige auffallende Gesundheit unseres Kindes, und wenn Ihnen der herzliche Dank eines freudigen Elternpaars nicht zu gering erscheint, so bringe ich Ihnen denselben reichlich dar." (Briefauszug.)

Zur Kenntnifs der Kobaltipentaminsulfate;

von *C. D. Braun.*

Vergleicht man die Resultate der Untersuchungen verschiedener Forscher über die Sulfate der Kobaltbasen, welche auf 2 At. Kobalt 5 At. Ammoniak enthalten, so bemerkt man, dafs dieselben zum Theil sehr differiren. Es liegt diefs, wie mir scheint, hauptsächlich daran, dafs der Bildungsprocefs dieser Körper durchaus nicht so einfach ist, wie man sich denselben vorstellen könnte; es bilden sich häufig Salze, welche verschiedenen Reihen von Kobaltbasen angehören, oder auch gleichzeitig mehrere Salze derselben Reihe. Die Analysen dieser schwer ganz rein zu erhaltenden Salze geben dann, wenn sie nicht mit aller Sorgfalt ausgeführt worden, nicht den wahren Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Körper; es lassen sich nämlich, sobald nicht mehrere Componenten der Verbindung bestimmt worden sind, aus den Analysen verschiedene Formeln berechnen, wie ich diefs weiter unten zeigen werde. — Ich werde, sobald es mir die Verhältnisse gestatten, die über die Bildung der verschiedenen Kobaltbasen angestellten Untersuchungen zum Abschlusse bringen; man wird daraus unter Anderem ersehen, auf welche einfache Weise die Roseokobaltverbindungen sich aus den am meisten Ammoniak enthaltenden Luteokobaltsalzen erzeugen lassen, wenn man diese auf geeignete Weise mit Fuskokobaltsalzen zusammenbringt:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_6 \\ \overset{'''}{Co_2}A_6\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_4 \\ \overset{'''}{Co_2}A_4\end{matrix}\right\}\Theta_3 = 2\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5 \\ \overset{'''}{Co_2}A_5\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Die bis jetzt beschriebenen Kobaltipentaminsulfate, welche hier nach der Zeit ihrer Entdeckung und mit der Bezeichnungsweise der Verfasser angeführt werden mögen, sind folgende:

1. Saures schwefelsaures Roseokobaltiak :
$5NH_3, Co_2O_3, 5SO_3 + 5HO$. (Fremy, 1852.)

2. Neutrales schwefelsaures Roseokobaltiak :
$5NH_3, Co_2O_3, 3SO_3 + 3HO$. (Fremy, 1852.)

3. Saures schwefelsaures Purpureokobalt :
$5NH_3, Co_2O_3, 4SO_3 + 5HO$. (Gibbs u. Genth, 1856.)

4. Saures oxalschwefelsaures Purpureokobalt :
$5NH_3, Co_2O_3, 2SO_3, 2C_2O_3 + 3HO$. (Gibbs u. Genth, 1856)

5. Neutrales oxalschwefelsaures Purpureokobalt :
$5NH_3, Co_2O_3, SO_3, C_2O_3 + 7HO$. (Gibbs u. Genth, 1856.)

6. Neutrales schwefelsaures Roseokobalt :
$5NH_3, Co_2O_3, 3SO_3 + 5HO$. (Gibbs u. Genth, 1856.)

7. Schwefelsaures Diamikobalticonium :
$\left.\begin{matrix} N_3(CoAm_2H_7) \\ SO_2H \end{matrix}\right\} O_3 + 2H_2O$. (Schiff, 1862.)

Als Fremy *) eine ammoniakalische Lösung von Kobaltsulfat während einiger Tage der Luft aussetzte, so erhielt er eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher concentrirte Schwefelsäure fast sogleich ein aus glänzenden Prismen bestehendes Krystallpulver abschied. Nach Fremy's Analyse soll dieses Salz die oben mit 1. bezeichnete Verbindung darstellen, wonach es also ein saures Kobaltipentaminsulfat repräsentiren würde. Gibbs und Genth **) hatten sich vergeblich bemüht, diese Verbindung zu erhalten; sie erzielten nur das neutrale Sulfat, welches 5 At. Wasser enthält und dem somit die mit 6. bezeichnete Formel zukommt. Ich war wie Gibbs und Genth bemüht, das saure Salz darzustellen, konnte diefs aber ebenfalls nicht erhalten. — Aus einer mehrere Wochen an der Luft gestandenen ammoniakalischen Kobaltsulfatlösung von tief braunrother Farbe entstand nach

*) Diese Annalen LXXXIII, 305.

**) „Researches on the Ammonia-Cobalt Bases", pag. 12.

dieser Zeit eine intensiv kirschroth gefärbte Flüssigkeit, nebenbei bildete sich ein ziemlich starker Niederschlag von braunschwarzer Farbe. Als die dunkelrothe Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wurde, entstand kein Niederschlag, die Farbe der Lösung wurde nur etwas heller. Fügte ich dieser Flüssigkeit dann Wasser und Weingeist hinzu, so erhielt ich ein zartes, etwas filzartiges Krystallpulver von rosenrother Farbe. Nach dem Auswaschen mit ganz wenig Wasser und darauffolgendem andauerndem Aussüfsen mit Weingeist wurde das Salz an der Luft getrocknet, zwischen Filtrirpapier ausgeprefst und analysirt.

0,258 Grm. Sulfat verloren beim Trocknen bei 100° C. 0,035 Grm., entsprechend 13,56 pC. Wasser, und gaben 0,118 Kobaltsulfat = 0,04491 Grm. = 17,4 pC. Kobalt = 49,54 pC. Kobaltipentaminoxyd.

0,424 Grm. Sulfat gaben 0,0568 Wasser bei 100° C. = 13,40 pC.

0,318 Grm. Sulfat gaben 0,344 Baryumsulfat = 0,118095 Grm. = 37,13 pC. Schwefelsäure.

0,424 Grm. Sulfat gaben 0,4515 Baryumsulfat = 0,155 Grm. = 36,55 pC. Schwefelsäure.

Aus diesen Resultaten berechnet sich die Formel :

$$5\,H_3N,\ Co_2O_3,\ 3\,SO_3 + 5\,HO \text{ oder } \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \overset{'''}{Co_2}A_5 \\ 3\,\overset{''}{S}\Theta_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3 \ ^{*)} \\ \left.\overset{'''}{Co_2}A_5\right\} \Theta_3 \end{matrix}\right. + 5\,H_2\Theta.$$

	Theorie	Versuche	
Kobaltipentaminoxyd	50,46	49,54	(50,05)
Schwefelsäure	36,03	37,13	36,55
Wasser	13,51	13,56	13,40
	100,00	100,23	100,00.

Das längere Zeit bei 100° C. getrocknete Sulfat ist, wie die Analyse zeigt, wasserfrei; an Farbe ist es in diesem

*) Mit A bezeichne ich hier wie in der Folge H_3N; A_5 ist somit $5\,H_3N$; $\overset{'''}{Co_2}A_5$ das dreiatomige Radical „Kobaltipentamin“.

Zustande um ein Weniges dunkler wie das gewässerte Salz. Das wasserhaltige wie das wasserfreie Salz löst sich in Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Die gesättigte Lösung erscheint tief kirschroth und reagirt schwach sauer, was daher rührt, dafs das Salz nur höchst schwierig von der anhaftenden Schwefelsäure vollständig zu befreien ist. Man erkennt, dafs das analysirte Salz seiner Zusammensetzung nach mit dem Gibbs-Genth'schen Salz (Nr. 6, Seite 110) identisch ist; hinsichtlich seiner Löslichkeit ist es von diesem verschieden. Das von diesen Chemikern erhaltene Sulfat, welches in tetragonalen, dem Scheelbleierz ähnlichen Formen krystallisirt, ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

Als der vorhin erwähnte schwarzbraune Niederschlag, der Kobaltitetraminsulfat enthielt, mit Ammoniakflüssigkeit übergossen und damit einige Zeit digerirt worden, wurde derselbe wieder mehrere Wochen hindurch der Einwirkung der Luft überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit war die Flüssigkeit zu einer zähen syrupartigen Masse eingetrocknet, welche mit Wasser übergossen sich zum Theil löste. Die Lösung lieferte, nachdem sie mit Schwefelsäure, Wasser und Weingeist vermischt worden, einen ins Braune spielenden hellrothen Niederschlag. Diese Verbindung ist in Wasser ebenfalls nicht schwer löslich; die gesättigte Lösung besitzt nicht die schöne kirschrothe Farbe, wie die des vorhin beschriebenen Salzes, sondern eine etwas schmutzig rothe. Die Analyse dieser Verbindung lieferte folgende Resultate :

0,32 Grm. gaben 0,1631 Kobaltsulfat = 0,062084 Grm. = 19,4 pC. Kobalt = 55,24 pC. Kobaltipentaminoxyd.

0,32 Grm. lieferten bei 100° 0,028 Wasser = 8,75 pC.

0,430 Grm. lieferten 0,456 Baryumsulfat = 0,15654 Grm. = 36,42 pC. Schwefelsäure.

Berechnet man aus dem Procentgehalt das Verhältnifs, in welchem das Pentaminoxyd zu Schwefelsäure und zu

Wasser steht, so erhält man die Zahlen : 1 : 2,956 : 2,7371, so dafs der Verbindung nahezu die Formel :

$$\begin{array}{l}\left.\overset{'''}{Co_2A_5}\right\}\Theta_3\\ \left.3\,\overset{''}{S\Theta_2}\right\}\\ \left.\overset{'''}{Co_2A_5}\right\}\Theta_3\end{array} + 3\,H_2\Theta$$

zukommt. Diese Formel verlangt 53,33 pC. Kobaltipentaminoxyd, 38,10 pC. Schwefelsäure und 8,57 pC. Wasser, während 55,24 pC. Kobaltipentaminoxyd, 36,42 pC. Schwefelsäure und 8,75 pC. Wasser gefunden wurden. Man erkennt, dafs die Resultate dieser Analyse nur schlecht mit der obigen Formel stimmen; genauer berechnet ergiebt die Analyse, dafs das rothe Salz ein Gemenge sein mufs oder eine Doppelverbindung verschiedener Roseokobaltsulfate. So z. B. :

$$16\left(\begin{array}{l}\left.\overset{'''}{Co_2A_5}\right\}\Theta_3\\ \left.3\,\overset{''}{S\Theta_2}\right\}\\ \left.\overset{'''}{Co_2A_5}\right\}\Theta_3\end{array} + 3\,H_2\Theta\right) + 3\left(\begin{array}{l}\left.\overset{'''}{Co_2A_5}\right\}\Theta_3\\ \left.3\,\overset{''}{S\Theta_2}\right\}\\ \left.\overset{'''}{Co_2A_5}\right\}\Theta_3\end{array} + 2\,H_2\Theta\right) + \begin{array}{l}\left.\overset{'''}{Co_2A_5}\right\}\Theta_3\\ \left.H_2\overset{''}{S\Theta_2}\right\}\\ \left.\overset{'''}{Co_2A_5}\right\}\Theta_2\end{array}.$$

Diese Formel verlangt :

	berechnet	gefunden	
Kobaltipentaminoxyd	54,05	55,24	—
Schwefelsäure	38,04	(36,01)	36,42
Wasser	7,91	8,75	—
	100,00	100,00.	

Obgleich auch diese Formel mit den Resultaten der Analyse in nicht grofser Uebereinstimmung steht, so halte ich sie dennoch für sehr wahrscheinlich, indem noch Sulfate des Pentamins zu existiren scheinen, welche weniger Krystallwasser besitzen wie das von Gibbs und Genth beschriebene neutrale Sulfat.

Ich habe z. B. ein solches Salz erhalten, als ich die zuletzt beschriebene Verbindung in Wasser löste und die Lösung langsam fast verdunsten liefs. Hierbei schieden sich kleine rothe Krystalle aus. Diese zeigten sich, nachdem sie in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt wurden, nach der

Formel $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{Co_2}A_5 \\ 3\,\overset{''}{S}\Theta_2 \\ \overset{'''}{Co_2}A_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix}\Theta_3 \\ \\ \Theta_3\end{matrix} + 5\,H_2\Theta$ zusammengesetzt, waren also wieder Krystalle des im Vorhergehenden beschriebenen Salzes.

0,4425 Grm. gaben 0,204 Grm. Kobaltsulfat = 0,077651 = 17,54 Grm. Kobalt = 49,94 pC. Kobaltipentaminoxyd.

0,4425 Grm. lieferten bei 100° C. 0,06 Grm. = 13,56 pC. Wasser.

	Theorie	Versuch
Kobaltipentaminoxyd	50,46	49,94
Schwefelsäure	36,03	(36,50)
Wasser	13,51	13,56
	100,00	100,00.

Aus der von den Kryställchen abgegossenen Flüssigkeit entstand durch Zusatz von Alkohol ein rother Niederschlag, der nach dem Trocknen an der Luft analysirt wurde. Bei mehrstündigem Trocknen bei 100° C. gab derselbe 10,9 pC. Wasser und lieferte 51,43 pC. Kobaltipentaminoxyd. Die Bestimmung der Schwefelsäure konnte wegen Mangel an Material nicht mehr ausgeführt werden. Aus den Ergebnissen der Analyse berechnet sich aber die Formel : $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{Co_2}A_5 \\ 3\,\overset{''}{S}\Theta_2 \\ \overset{'''}{Co_2}A_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix}\Theta_3 \\ \\ \Theta_3\end{matrix} + 4\,H_2\Theta$, welche 11,11 pC. Wasser und 51,86 pC. Kobaltipentaminoxyd verlangt.

Fremy will das in obiger Verbindung (S. 113) angenommene neutrale Sulfat mit 3 Mol. Krystallwasser (Nr. 2, S. 110) erhalten haben, als er sein saures schwefelsaures Roseokobaltiak mittelst eines Ueberschusses von Ammoniak versetzt hat und die Flüssigkeit verdunsten liefs. Da ich aber, wie bereits erwähnt, das saure Sulfat nicht erhalten konnte und aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung des neutralen Sulfates nach Zusatz von Weingeist dieses wieder erhielt, so mufste ich Zweifel hegen, dafs Fremy's Salz in

der That nach der Seite 110 mit 2 bezeichneten Formel zusammengesetzt sei. Den anderen von Fremy eingeschlagenen Weg, um diese Verbindung zu erhalten, habe ich nicht versucht. Es soll sich nämlich das Salz mit 3 Mol. Krystallwasser auch durch Einwirkung der Luft auf schwefelsaures Ammoniakobaltsalz (CoO, SO_3, 3 NH_3) bilden.

Zur weiteren Begründung meiner vorhin ausgesprochenen Zweifel habe ich mir erlaubt, die Analyse des berühmten Forschers einer Untersuchung zu unterwerfen. Nach Fremy sind in 100 Theilen des Salzes im Mittel 38,03 Schwefelsäure und nach drei Bestimmungen 18,7; 17,2 und 17,6 Kobalt darin enthalten; 0,357 Grm. Salz lieferten aufserdem 0,202 Grm. Wasser, entsprechend 0,0224 Grm. = 6,2 pC. Wasserstoff.

Fremy *) sagt dann :

Diese Resultate führen zu der Formel :

$$Co_2O_3,\ 3\ SO_3,\ 5\ NH_3,\ 3\ HO,$$

nach welcher sich berechnen :

Kobalt	18,6	pC.
Ammoniak	27,0	„
Schwefelsäure	38,1	„
Wasserstoff	5,7	„

Aus diesen Werthen ist aber nicht zu ersehen, wie das Ammoniak berechnet worden ist. Subtrahirt man von 6,2 der gefundenen Wasserstoffmenge das in 25,69 pC. Ammoniak (d. i. die mit 2 At. Kobalt zu Co_2A_5 verbundene Ammoniakmenge; 59 : 85 = 17,83 : 25,69) enthaltene Wasserstoffquantum = 4,534, so bleibt für vorhandenes Wasser 6,20 — 4,534 ≙ 1,666 pC. Wasserstoff = 14,99 pC. Wasser. Berechnet man aus dem gefundenen Werth für Kobalt 17,83 (dem Mittel der drei Bestimmungen) das Kobaltoxyd, so

*) a. a. O. S. 307.

erhält man die Zahl 25,08. Addirt man hierzu die damit zu Pentaminoxyd verbundene Menge Ammoniak 25,69, so resultirt die Zahl 50,77 = Procente Kobaltipentaminoxyd.

Fremy's Formel Co_2O_3, $5\,NH_3$, $3\,SO_3 + 3\,HO$ würde verlangen :

	Theorie	Versuche			im Mittel
Kobaltipentaminoxyd	53,33	53,25	48,98	50,11	50,77
Schwefelsäure	38,10	38,03	38,03	38,03	38,03
Wasser	8,57	12,99	16,44	15,54	14,99
	100,00	104,27	103,45	103,68	103,79.

Kobaltipentaminoxyd steht nach den gefundenen Werthen berechnet zu Schwefelsäureanhydrid und Wasser in dem atomistischen Verhältnifs 1 : 3,143 : 5,51, wofür man 1 : 3 : 5 setzen kann, so dafs also Fremy's Salz nichts anderes war als ein unreines, noch ziemlich mit Schwefelsäure behaftetes neutrales Roseokobaltsulfat mit 5 Mol. Wasser *), eben das Salz, welches von Gibbs und Genth schon beschrieben worden ist und dessen Bildungsweise ich im Vorhergehenden erörtert habe. Fremy ist somit der eigentliche Entdecker dieser Verbindung; er hat dieselbe schon vier Jahre vor Gibbs und Genth in durchsichtigen quadratischen Prismen mit vierflächigen Zuspitzungen an den Enden krystallisirt erhalten, und beschreibt das Salz, womit die Angaben von Gibbs und Genth übereinstimmen, als wenig löslich in Wasser.

Schiff **) machte Mittheilungen über die Darstellung eines basischen Roseokobaltsulfates (Nr. 7, S. 110) oder des neutralen Purpureokobaltsulfates. „Wenn man Amisulfat (Kobaltitetraminsulfat, Brn.) mit ziemlich concentrirtem wein-

*) Vgl. dessen Analyse S. 111 und 114.

**) Diese Annalen CXXIII, 25.

geistigem Ammoniak in einer fast ganz damit angefüllten und zugeschmolzenen Glasröhre einige Zeit erwärmt, so wird die halbfeste Masse starr und krystallinisch. Die Röhre enthält dann gröfsere gelbe Krystalle von Luteosalz, welche sich von dem krystallinischen Pulver des Purpureosalzes leicht mechanisch trennen lassen.“ — „Man mufs indessen wohl darauf achten, die Einwirkung nicht zu lange andauern zu lassen; es tritt dann eine tiefergehende Zersetzung ein und in diesem Falle erhielt ich ein zum gröfsten Theil aus Luteosalz bestehendes Product.“ Ich habe nach dieser Beschreibung das basische Roseosulfat darzustellen gesucht, habe aber neben Zersetzungsproducten nur Luteosalz erhalten; es ist möglich, dafs die Einwirkung etwas zu lange gedauert hat und werde ich die Versuche defshalb fortsetzen. Die Entstehung des von Schiff erhaltenen Sulfats, glaube ich, mufs indessen etwas anders aufgefafst werden. Schiff giebt dafür die Bildungsgleichung :

$$\left.\begin{matrix} N_3(\Theta o Am H_8) \\ X_2H \end{matrix}\right\} \Theta_3 + \left.\begin{matrix} Am \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta = \left.\begin{matrix} N_3(\Theta o Am_2 H_7) \\ X_2H \end{matrix}\right\} \Theta_3 + \left.\begin{matrix} H \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta.$$

Meiner Ansicht nach ist aber ein Theil des Fuskosalzes durch die Ammoniakwirkung direct in Luteosalz übergeführt worden und hat dann das Luteosalz durch Einwirkung von noch vorhandenem Fuskosalz in der Art eine Umsetzung erlitten, dafs Roseosalz gebildet worden ist. (Vgl. das auf Seite 109 darüber Mitgetheilte.) Es ist zu bedauern, dafs Schiff nicht auch eine Wasserstoff- oder Wasserbestimmung vorgenommen hat, denn aus der Bestimmung des Kobalts und der Schwefelsäure allein läfst sich mit *Gewifsheit* die von ihm aufgestellte Formel *nicht* berechnen. Die gefundenen Werthe 20,6 pC. Kobalt und 27,2 pC. Schwefelsäure entsprechen sowohl der Formel : $4\ H_3N\ Co_2O_3,\ 2\ SO_3 + 7\ HO$, als auch der Formel $6\ H_3N\ Co_2O_3,\ 2\ SO_3 + 3\ HO$. Erstere verlangt 27,21 pC. Schwefelsäure und 20,07 pC. Kobalt,

letztere 27,39 pC. Schwefelsäure und 20,05 pC. Kobalt. Als Schiff das eben erwähnte Sulfat bei einer Temperatur unter 10^0 mit einer schwach ammoniakalischen Lösung einer gerade zur Zersetzung ausreichenden Menge von Chlorbaryum längere Zeit unter öfterem Umschütteln digerirte, bildeten sich allmälig neben Baryumsulfat kleine purpurrothe Blättchen, welche nach dem Abschlämmen des Baryumsulfates in Wasser von 50 bis 60^0 gelöst und aus dieser Auflösung durch Abkühlen auf 0^0 rein abgeschieden wurden. Die Analyse ergab einen Gehalt von 23,6 pC. Kobalt, 29,1 pC. Chlor und 7,05 pC. Wasser, welches bei 100^0 wegging und das Schiff als Krystallwasser in seiner Formel aufführt. Der Verfasser berechnet hieraus die Formel : $\left.\begin{matrix} N_3(\text{Co}, Am_2H_7) \\ Cl_2H \end{matrix}\right\} \Theta + H_2\Theta$. Die Resultate der Analyse stimmen eben so genau mit der von Fremy beschriebenen Chlorverbindung des Ammoniakobalts ($3\,NH_3$, $CoCl + HO$). Das von Schiff erhaltene Chlorid stimmt aber in seinen Eigenschaften nicht mit dem Fremy'schen Salze überein; denn während letzteres kaum gefärbte octaëdrische Krystalle bildet, welche durch Wasser in ein grünes basisches Salz zersetzt werden, erleidet ersteres erst in kochendem Wasser allmälig Zersetzung und gleicht in Farbe und Löslichkeit nach Schiff ganz den Purpureosalzen. Man kann aber sehr wohl annehmen, dafs eine der Fremy'schen Verbindung polymere existirt, welcher die Formel Co_2Cl_2, $6\,H_3N$, $H_2\Theta$ zukommt und die ein Oxychlorid des Luteokobalts repräsentirt. Ich habe diese Verbindung darzustellen gesucht durch Zusammenbringen von Kobaltihexaminchlorid mit einer Auflösung von Kobaltihexaminoxyd, habe aber noch keine constant zusammengesetzte Verbindung erhalten können. Ich beabsichtige die Versuche fortzusetzen und behalte mir weitere Mittheilungen darüber vor.

Ueber ein neues Verfahren zur Aufschliefsung der Knochen für landwirthschaftliche Zwecke *);

von Professor *Ilienkoff* in Moskau.

Ich erlaube mir diese Zeilen an Sie zu richten in der Ueberzeugung, dafs es Ihnen nicht uninteressant sein wird, eine Art der Knochendüngerbereitung zu erfahren, welche mir als neu und für einige, namentlich russische Verhältnisse als praktisch erscheint **).

Im Winter 1864 war ich eingeladen, einige populäre Vorträge über die wichtigsten Fragen der Pflanzenernährung und über die Bedeutung der Düngemittel für Pflanze und Boden im landwirthschaftlichen Museum zu Petersburg zu halten. Indem ich über die Wichtigkeit der Phosphate für unsere ausschliefslich dem Kornbau gewidmete Dreifelderwirthschaft mit besonderem Nachdrucke zu sprechen beabsichtigte und auf diesen Gegenstand meine Gedanken richtete, kam ich zur Ueberzeugung, dafs in Rufsland die Nichtanwendung der Knochen als Düngemittel, trotzdem dafs dieselben fast überall zu sehr billigen Preisen zu haben sind, hauptsächlich darin ihren Grund hat, dafs der russische Landwirth keine Mittel besitzt, dieselben in passendem Zustande bequem zu

---

*) Aus einem Briefe an J. v. L.

**) Es dürfte wohl kaum nöthig sein, die Aufmerksamkeit der Landwirthe noch besonders auf das Verfahren des Herrn Professors Ilienkoff zu lenken, welches sich durch seine Einfachheit und Zweckmäfsigkeit für Gegenden, wo Holzasche noch leicht und wohlfeil zu haben, so sehr empfiehlt. Für die vollständige Erweichung der Knochen ist es wichtig, das Gemenge von Kalk, Asche und Knochen stets feucht zu erhalten, und ein Zusatz von Gyps dürfte diesen Dünger für manche Früchte vielleicht wesentlich verbessern. *J. v. L.*

erhalten. Die Anzahl der Knochenmehlbereitungsfabriken ist verschwindend klein, und die Entfernungen so entsetzlich grofs, die Geldausgabe für einen Gegenstand, dessen Nützlichkeit einem ungebildeten Landwirth noch zweifelhaft ist, erscheint so verschwenderisch, dafs man sich nicht wundern kann, dafs ungeheure Massen von Knochen unbenutzt verloren gehen, und dafs die Knochendüngung in Rufsland fast ganz unbekannt bleibt, nur die Ostseeprovinzen ausgenommen. Die Quantität Knochen, welche ins Ausland ausgeführt wird oder in der einheimischen Zuckerindustrie eine nützliche Anwendung findet, ist höchst gering für das ganze Reich.

Mir schien es wichtig, ein Mittel zu finden, welches jedem kleinen Landwirthe zugänglich wäre, um den Knochen, die er in seiner Umgebung sammeln kann, einen zur Düngung geeigneten Zustand zu geben. Da bei unseren klimatischen Verhältnissen in jeder Haushaltung grofse Quantitäten Holzasche sich anhäufen, so fiel es mir ein, die Zersetzung der Knochen durch Alkalien zu versuchen. Mein erster Versuch bestand darin, dafs ich einige Knochen in einer Aetzkalilösung von 10 pC. Kaligehalt liegen liefs. Nach einigen Tagen waren die Knochen sehr stark angegriffen und mit einem Holzspatel konnte man von ihrer Oberfläche eine weiche, dem frisch geronnenen Caseïn ähnliche Masse abschaben; diese weiche Masse mit gröfseren Quantitäten Wasser versetzt bildete eine Emulsion; sie bestand aus einer kalischen Osseïnlösung, in welcher der phosphorsaure Kalk im feinsten Zustande suspendirt war. Eine Woche reichte hin, um die Knochen vollständig in solchen Zustand überzuführen. Aehnliche Wirkung leistete ein Gemisch von $KOCO_2$lösung und Aetzkalk in passenden Quantitäten genommen, und ich konnte erwarten, dafs eine Mischung von Holzasche und Aetzkalk zu einem Brei mit Wasser versetzt auch zersetzend auf die Knochen wirken wird. Bei meinem Vortrage theilte ich diese

Thatsachen mit, zeigte auch einige Präparate, und ersuchte, in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen, um ein für die Praxis geeignetes Verfahren zu finden. Mein Freund Alexander Engelhardt, dem ich schon früher meine Idee mitgetheilt habe und der auch meinem Vortrage beiwohnte, hat nun wirklich sehr viele Versuche in dieser Richtung angestellt, und ihm gebührt die Ehre, den russischen Landwirthen eine sehr einfache, für jede kleine Wirthschaft ausführbare Zubereitungsmethode der Knochen gezeigt zu haben. Engelhardt hat seine Versuche und die auf denselben begründete Zubereitungsmethode in russischen landwirthschaftlichen Zeitschriften der Oeffentlichkeit übergeben. Ich entnehme daraus folgendes Beispiel.

Enthält die Holzasche 10 pC. $KOCO_2$ und will man 4000 Pfund Knochen in Arbeit nehmen, so mufs man dazu 4000 Pfund Asche, 600 Pfund Aetzkalk und 4500 Pfund Wasser verwenden. Dabei verfährt man auf folgende Weise : man gräbt eine 2 Fufs tiefe Grube von solcher Länge und Breite, dafs sie 6000 Pfund des Gemisches fassen könnte; nebenbei wird eine zweite um 25 pC. gröfsere Grube gegraben. Die Gruben werden mit Brettern ausgelegt. Zuerst löscht man den Kalk zu einem Pulver und vermischt ihn mit der Holzasche; mit dieser Mischung werden 2000 Pfund Knochen in der kleineren Grube schichtenweise bedeckt, die Masse mit 3600 Pfund Wasser versetzt und sich selbst überlassen. Von Zeit zu Zeit setzt man kleine Quantitäten Wasser zu, um die Masse feucht zu erhalten. Bemerkt man, dafs diese erste Portion Knochen so weit zersetzt ist, dafs sie beim Reiben zwischen den Fingern wie eine schmierige weiche Masse sich zertheilen lassen, so wird die zweite Hälfte der Knochen in der gröfseren Grube mit dieser Masse schichtenweise bedeckt und der weiteren Zersetzung überlassen. Ist auch diese zweite Portion Knochen zersetzt, so läfst man die Masse abtrocknen, indem man dieselbe aus der Grube herausnimmt:

zuletzt, um ihr eine pulverige Beschaffenheit zu geben, setzt man 4000 Pfund trockenes Torfpulver oder trockene vegetabilische Erde zu. Dieses Gemisch wird mehrere Male umgeschaufelt und kann in diesem Zustande auf die Felder gebracht werden. Der auf diese Weise zubereitete Dünger wird circa 12 pC. PO_5, 3CaO, 2 pC. alkalischer Salze und 6 pC. stickstoffhaltige Substanz enthalten. In der erwähnten Schrift von Engelhardt sind viele Versuche über die Wirkung der Alkalien in ätzendem und in kohlensaurem Zustande auf die Knochen in der Kälte und beim Kochen beschrieben, welche ich nicht weiter berühre, da diese Zeilen nur den Zweck haben, Ihnen über diese neue Zubereitung der Knochen auf chemischen Wege eine Mittheilung zu machen.

Neue Synthese des Acetons;

von *Ed. Linnemann.*

Die unerwartete Bildungsweise des Acetons, welche ich in dem Nachfolgenden mittheilen will, ist bei Gelegenheit von Versuchen zur künstlichen Darstellung des Glycerins ermittelt worden.

Als Ausgangspunkt sollten das „einfach-gechlorte" und „einfach-gebromte Propylen" dienen, Substanzen, welche dem Brom und dem Chlor gegenüber als mit „freien Verwandtschaftskräften" begabt erscheinen, ein Begriff, der übrigens nur sehr relativ zu nehmen ist.

Es war denkbar bei jenen Substitutionsproducten des Propylens, die schöne Reaction von Carius verallgemeinert zu finden, und durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat Derivate des Glycerins zu erzielen. Allein diese Vermuthung bestätigte sich nicht; an der Stelle von Abkömmlingen des Glycerins wurden solche des Acetons erhalten.

Beim Zusammentreffen von Monobrompropylen mit Unterchlorigsäure und Quecksilberoxyd verschwindet beim Schütteln sehr rasch und unter Erwärmen der Geruch nach Unterchlorigsäure, indem sich auch sogleich ein heftig zu Thränen reizender, stechend riechender Körper bildet.

Das zu diesem Versuche dienende Monobrompropylen war aus reinem Propylenbromid (Siedepunkt 140°,5 und spec. Gewicht bei + 17° C. = 1,943) dargestellt. Bei Darstellung von Monobrompropylen im Grofsen gewann ich die Ueberzeugung, dafs es doch zweckmäfsiger ist, das Propylenbromid nach dem Vorschlage Reynolds' mit Hülfe alkoholischer Kalilösung zu zerlegen, anstatt mit fein gepulvertem Aetzkali, wie ich diefs früher empfohlen habe. Das reine Monobrompropylen *) siedet bei + 56°,5 und zeigt bei 19° C. ein spec. Gewicht von 1,408.

Das Product der Einwirkung von Monobrompropylen auf Unterchlorigsäure und Quecksilberoxyd **) wurde durch Destillation des Ganzen, ohne das gebildete Quecksilberoxychlorid von der Flüssigkeit zu trennen, im Destillat erhalten. Dieses, etwa der zwanzigste Theil der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge, wurde mit Kochsalz gesättigt und abdestillirt, so lange noch neben Wasser Oel mit überging.

Dieses Oel enthielt neben etwas unzersetztem Monobrompropylen zwei neue Substanzen, von welchen die eine durch Destillation rein erhalten wurde. Sie war nichts anderes als Monochloraceton †), dessen Bildung durch folgende Gleichung versinnlicht wird :

---

*) Das C_3H_5Br vereinigt sich wie mit Br_2 so auch mit Cl_2 zu einer farblosen Flüssigkeit, welche aber nur schwer zu reinigen ist. Der zwischen 156 und 160° siedende Theil zeigt nahezu die Zusammensetzung $C_3H_5BrCl_2$. Die Analyse ergab 36,0 pC. Cl, 43,5 pC. Br. Die Rechnung verlangt 37,5 pC. Cl und 41,6 pC. Br.

**) 150 Grm. mit Chlor gesättigtes Wasser, Rauminhalt der Gefäfse 500 CC., 10 Grm. HgO, 2,5 Grm. C_3H_5Br.

†) Die andere neben Monochloraceton sich bildende Substanz ist

$$Є_3H_5Br + HgClΘ = HgBr + Є_3H_5ClΘ.$$

Das so erhaltene „Monochloraceton“ besafs alle Eigenschaften, wie ich diese für das aus Aceton erhaltene früher angab. Es besafs einen Siedepunkt von 118 bis 120° und bei + 16° C. ein spec. Gewicht von 1,18. Es ging beim Behandeln mit Salzsäure und Zink in „Aceton“ über, an welchem keine Eigenschaft entdeckt werden konnte, durch welche es sich vom gewöhnlichen Aceton unterschieden hätte.

Eine Chlorbestimmung ergab :

0,4400 Grm. gaben 0,6800 Grm. AgCl.

gefunden	berechnet
38,22	38,37.

Diese Versuche in entsprechender Weise mit Monochlorpropylen *) wiederholt ergaben, dafs dieses eben so leicht

---

eine zwischen 170 und 180° unter theilweiser Zersetzung siedende dickliche Flüssigkeit. Sie konnte nicht ganz von Monochloraceton befreit werden, wie der Geruch, das Verhalten gegen Salzsäure und Zink und ein kleiner Chlorgehalt nachwiesen. Die Analyse ergab 7,9 pC. Chlor, 64 pC. Br. Berechnet man das Chlor auf Monochloraceton, das Brom aber auf eine nur Brom, Kohlen- und Wasserstoff haltende Substanz, so nähert sich die Zusammensetzung dieses nicht näher untersuchten Körpers der Formel : $Є_3H_4 . Br_2$. Man erhält nämlich dann 80,5 pC. Brom, die Formel verlangt 80,0 pC. Jedenfalls enthält das Product mehr Brom als das ursprüngliche Monobrompropylen, aus welchem es sich bildet.

*) Das hier gebrauchte Monochlorpropylen war freilich selbst aus Aceton erhalten; da aber ein solches mit dem aus Propylen gewonnenen $Є_3H_5Cl$ identisch ist, so darf die Umwandlung desselben in Aceton dennoch als eine Synthese des Acetons aus Propylen betrachtet werden. Die Reindarstellung des $Є_3H_5Cl$ aus Aceton gelingt nur unter besonderen Vorsichtsmafsregeln. Sehr langsame mehrmalige Destillation aus einem Wasserbade, dessen Temperatur 38 bis 40° C. beträgt, ein sehr langer Weg, welchen die Dämpfe vor ihrer Verdichtung zurückzulegen haben, und eine vollständige Condensation ermöglichten die vollständige Trennung des Monochlorpropylens und des Methylchloracetols. Die geringsten Mengen von Methylchloracetol lassen das Monochlorpropylen bei rascher Destillation zwischen 30 bis 40° übergehen. Friedel's Angaben über das Methylchloracetol habe ich bestätigt ge-

wie Monobrompropylen von unterchlorigsaurem Quecksilberoxyd in Monochloraceton umgewandelt wird.

Das reine Monochlorpropylen siedet merklich niedriger, als diefs F r i e d e l angiebt, nämlich unter 0,738 Meter Quecksilberdruck bei + 23° C. Das spec. Gew. beträgt bei + 9° C. 0,918.

Das aus Monochlorpropylen in reichlicher Menge erhaltene „Monochloraceton" (neben diesem entsteht nichts anderes) wurde als eine bei 119° C. siedende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1,19 erhalten.

Es ist mir schliefslich geglückt, das Monochlor- und Monobrompropylen unmittelbar in „Aceton" überzuführen.

Das Monobrompropylen, welches nach meinen früheren Versuchen eine so grofse Hartnäckigkeit besitzt, in Berührung mit Metallsalzen sein Brom nicht auszutauschen, geht bei mehrtägigem Erhitzen mit essigsaurem Quecksilberoxyd und Eisessig auf 100° vollständig in „Aceton" über, und das Monochloraceton verhält sich genau gerade so. Das essigsaure Quecksilberoxyd verhält sich hier wie ein „Quecksilberoxydhydrat", obgleich Quecksilberoxyd die Umwandlung in Aceton nicht zu vermitteln vermag. Die hier erwähnte Bildung des Acetons findet nach folgender Gleichung statt :

$$C_3H_5Br + C_2H_3HgO_2 + H_2O = HgBr + C_2H_4O_2 + C_3H_6O.$$

Das erhaltene Aceton war in allen Stücken mit dem gewöhnlichen, auf andere Weise erhaltenen identisch *).

funden. Diese Substanz siedet bei 69° C. und besitzt bei + 16° ein spec. Gew. von 1,06. Es wird von Chlor leicht angegriffen. Für das mit dem Propylenchlorid isomere Methylchloracetol existirt auch ein entsprechendes Methylbromacetol, gerade so wie jenes aus PBr_5 und Aceton zu erhalten. Das Auftreten von Monobrompropylen konnte hierbei jedoch nicht beobachtet werden. Das „Methylbromacetol", bis jetzt noch nicht ganz rein erhalten, siedet bei 115 bis 118° und zeigt ein spec. Gew. von 1,39. Die Analyse ergab 77 pC. Brom, die Rechnung verlangt 79 pC. Eine Untersuchung der Substitutionsproducte des Methylchlor- und Methylbromacetols wäre von grofsem Interesse.

*) Bei dieser Gelegenheit möchte ich die Beobachtung mittheilen, dafs Aceton durch Silberoxyd und Wasser bei 100° leicht in Essigsäure (und Ameisensäure) übergeht.

Die hier beschriebenen Versuche stellen ein wichtiges Argument für die Verschiedenheit der ersten Substitutionsproducte des Propylens mit den entsprechenden isomeren Allylderivaten auf, sie zeigen eine einfache Synthese des Acetons aus Propylengas, und dürften, in entsprechender Weise auf die Homologen des Monobrompropylens ausgedehnt, zu nicht unwichtigen Thatsachen führen.

Lemberg, den 5. Februar 1866.

Neue Vorkommnisse von Cäsium und Rubidium in der Natur;

von Dr. *Hugo Laspeyres* in Berlin.

Im Bande CXXXIV, S. 349 ff. dieser Annalen machte ich im Vorjahre die Mittheilung, dafs ich im Gabbro des Norheimer Tunnels bei Kreuznach Cäsium und Rubidium nachgewiesen und annähernd quantitativ bestimmt hätte.

Diese Beobachtung veranlafste mich zu weiteren Untersuchungen über das Vorkommen dieser Metalle in den Eruptivgesteinen und der auf diesen wachsenden Vegetation der dortigen Umgegend, d. h. in der ehemaligen Pfalz, so weit meine anderen Arbeiten und Berufspflichten mir zu jenen Mufse liefsen.

Die für die Chemie interessanten Resultate dieser mühsamen Untersuchungen will ich in den folgenden Zeilen kurz zusammenstellen.

Die von mir auf Cäsium und Rubidium untersuchten Eruptivgesteine der Pfalz, die bisher Melaphyr und Mandelstein genannt worden sind, erwiesen sich bei meinen Analysen entweder als Gabbro, oder als ein Mischgestein von Gabbro und quarzführendem Porphyr, s. g. Porphyrite.

In allen diesen Melaphyren, die zur Untersuchung gezogen wurden, habe ich Cäsium und Rubidium gefunden, und

zwar ungefähr in demselben relativen Mengenverhältnisse als im Gabbro von Norheim. Die absolute Menge scheint um so kleiner zu sein, je saurer das Silicat ist. Scheinbar am Reichsten erwies sich der schöne Gabbro am concordant in den Schichten des Rothliegenden gelagerten Zuge zwischen Herchweiler und Albessen in Rheinbayern; viel reicher als der von Norheim ist er aber nicht.

Nach den Untersuchungen des quarzführenden rothen Porphyrs um Kreuznach zu schliefsen enthalten die sauren Silicatgesteine (mit freier Kieselsäure) der Pfalz keine Spur von Cäsium und Rubidium; die Kreuznacher Sool- und Thermalquellen können also nicht, wie bisher vielfach angenommen wurde (nach dem Vorgange von G. Bischof und E. Schweizer), aus dem Porphyr ihren Ursprung nehmen.

In den Melaphyren sind diese beiden Metalle Vertreter des Kalium im kalihaltigen Labrador und Diallag; sie constituiren im Gesteine kein etwa dem Pollux ähnliches Gemengemineral, wie ich im Vorjahre annehmen zu müssen geglaubt habe.

Weiter hat sich herausgestellt, dafs kein Gang- und Drusenmineral in den Melaphyren Cäsium und Rubidium enthält, wenigstens nicht in mehr als Spuren.

In der Asche von Rieslingrebholz, das auf dem Gabbro von Norheim gewachsen war, fand ich annähernd 0,03 pC. Chlorrubidium; d. h. aus 30 Centner Rebasche kann man ein Pfund dieses Salzes gewinnen. Das auf cäsium- und rubidiumhaltigem Boden gewachsene Buchenholz dürfte noch weniger Rubidium enthalten, da dessen Asche kaliärmer als Rebholzasche ist.

Das bei dieser Analyse erhaltene (0,323 Grm.) Rubidium- und Kaliumplatinchlorid wusch ich, um zu erfahren, ob die auf cäsiumhaltigem Boden wachsende Rebholzasche keine Spur dieses Alkali's enthalte, so lange auf die bekannte Methode des Herrn Bunsen aus, bis von jenem Doppelsalze nur noch ein kleiner Rest für 3 bis 4 Spectralproben übrig

blieb; derselbe war reines Rubidiumplatinchlorid ohne Spur Kalium und auch ohne Spur Cäsium.

Hieraus und aus den Beobachtungen Anderer, die in vegetabilischen oder organischen Stoffen nie Cäsium neben dem mehrfach und in gröfseren Mengen gefundenen so wie daraus dargestellten Rubidium angeben, mufs ich folgern, dafs Cäsium nicht von der Vegetation aufgenommen wird, selbst wenn es ihr eben so bequem wie die anderen Alkalien geboten wird.

Ob dieses Gesetz in Bezug auf alle Pflanzen richtig ist, müssen fernere darauf gerichtete Untersuchungen entscheiden, denn es ist immerhin gewagt, aus wenigen und vereinzelten Beobachtungen ein Gesetz aufstellen zu wollen. Es wäre ja denkbar, wenn auch, so viel mir bekannt, bisher ohne Analogie, dafs gewisse Pflanzen das ihnen angebotene Cäsium verschmähen, während es andere begierig aufnehmen.

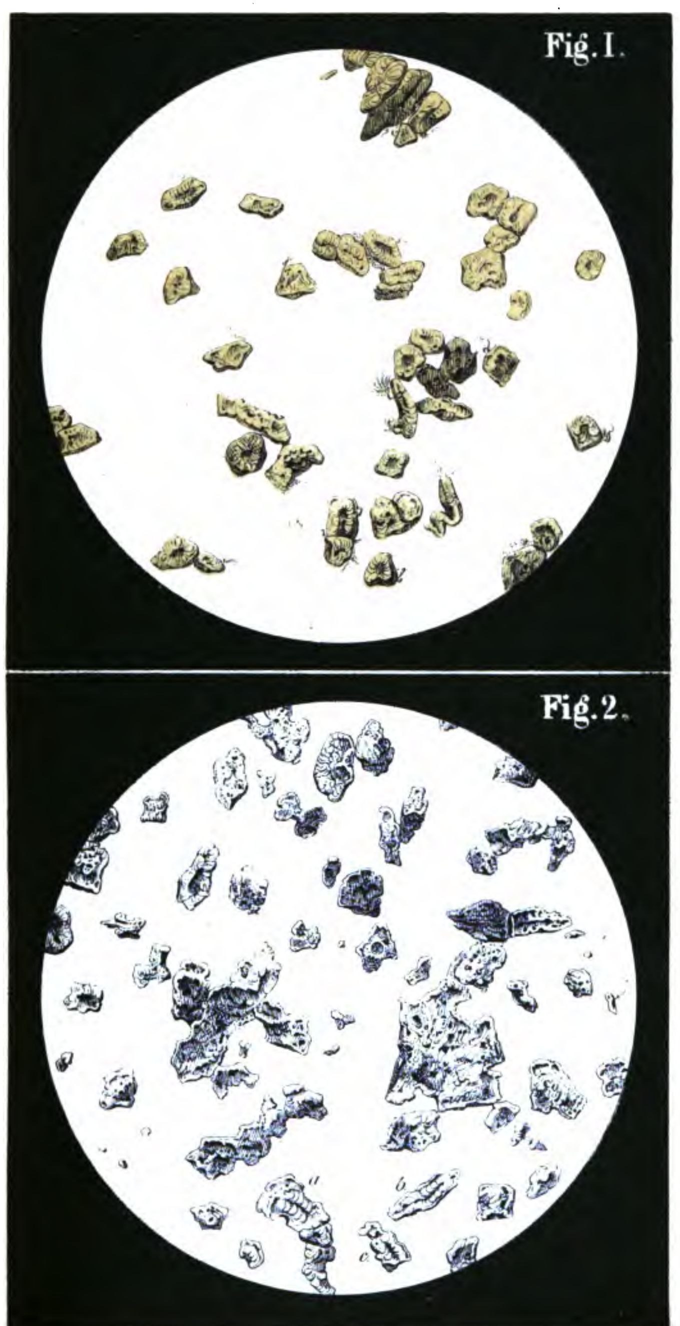
Indem ich diesem Gesetze Ausdruck gebe, ist es weniger meine Absicht, eine unzweifelhafte Thatsache hinzustellen, als vielmehr auf diesen Punkt die Aufmerksamkeit und Untersuchungen der Chemiker und Pflanzenphysiologen zu lenken.

Die Aerzte und Physiologen mögen seiner Zeit untersuchen, ob der thierische Organismus im gesunden und kranken Zustande bei Genufs von cäsium- und rubidiumhaltigem Quellwasser diese Alkalien aufzunehmen fähig ist, und welche physiologische Wirkungen diese Elemente ausüben.

Während und weil aus dem Erdboden nur das Rubidium in die organische Natur Eingang findet und dort angereichert wird, mufs alles Cäsium im Erdboden bleiben, um dort in derivativen anorganischen Stoffen aufgespeichert zu werden, also vorzüglich in Quellen und deren Absätzen (Carnallit, Pollux).

Berlin, im Februar 1866.

Ausgegeben den 14. April 1866.



Druck v. [illegible] in Leipzig

Demnach käme diesem Salz die Formel $Fe^2(SO^2)O^7 + 8 H^2O$ zu und das in Lösung gebliebene müfste Ferrid zu Schwefelsäure in dem Verhältnifs von 1 : 5 enthalten. Die Reaction verlief somit nach folgender Gleichung :

$$6 feSO^4 + 3 H^2O^2 + 5 H^2O = Fe^2SO^9 + 8 H^2O + FeS^5O^{18}.$$

d) Zu einer Lösung von Ferrürsulfat wurde Kaliumhydrat im Ueberschufs gesetzt und dann Wasserstoffperoxyd zugefügt. Unter diesen Umständen könnte Kaliumferrat gebildet werden, aber in der That geht das gefällte Ferrürhydrat nur sehr rasch und auffallend in ein Ferridhydrat über. Dieses gab meinem Assistenten, Herrn Dr. Birnbaum, bei der Analyse folgende Werthe :

0,283 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gab 0,052 Grm. = 18,3 pC. H^2O. Die Formel H^4FeO^5 verlangt 18,4 pC. H^2O.

Die Reaction verläuft demnach, wenn man von dem Normal-Ferrürhydrat ausgeht, nach der Gleichung :

$$2 H^2feO^2 + H^2O^2 = H^4FeO^5 + H^2O.$$

Ich glaube aber, dafs auch hier Normal-Ferridhydrat H^6FeO^6 gebildet wurde, welches aber beim Erhitzen auf 100° ein Mol. Wasser abgab.

3) *Verhalten des Magnesiums gegen Wasserstoffperoxyd.*

Magnesium wirkt langsam auf Wasserstoffperoxyd ein, es entsteht eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, wohl das Normalhydrat des Magnesiums :

$$Mg + H^2O^2 = H^2MgO^2.$$

Diese Flüssigkeit, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, giebt eine weifse, in Wasser wieder vollkommen lösliche, stark alkalisch reagirende Masse.

4) *Verhalten des Thalliums gegen Wasserstoffperoxyd.*

Schönbein *), welcher die Einwirkung des Thalliums auf Wasserstoffperoxyd studirte, bemerkt, dafs ersteres direct

*) Journ. f. pract. Chem. XCIII, 89.

zu Thallidoxyd (Thalliumoxyd) oxydirt werde, und dafs das unter diesen Umständen zum Vorschein kommende Thallüroxyd (Thalliumoxydul) auf mittelbarem Wege, d. h. erst dadurch gebildet werde, dafs die Superoxyde des Thalliums und des Wasserstoffs sich gegenseitig reduciren. Es entstehen aber bei der Aufeinanderwirkung der genannten Körper Thallürhydrat und Thallidhydrat, aber nicht wie beim Eisen das Orthohydrat, sondern eines, welches nur 2 At. Wasserstoff enthält, defshalb mufs auch Wasser bei der Reaction auftreten :

$$2\,Tl^2 + 4\,H^2\Theta^2 = 2\,Htl\Theta + H^2\overset{VI}{Tl}\Theta^4 + 2\,H^2\Theta\ ^{*)}.$$

Filtrirt man das Thallidhydrat ab, so ist in der stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit das Thallürhydrat enthalten. Dafs dieses die richtige Auffassung des Vorgangs ist, geht aus der Menge des auftretenden Thallürhydrats und der Thatsache hervor, dafs bei der Einwirkung augenblicklich die alkalische Reaction des Thallürhydrats auftritt. Andererseits ist die Behauptung Schönbein's, dafs das Thallidoxyd durch Wasserstoffperoxyd zu Thallüroxyd reducirt werde, richtig. Uebergiefst man nämlich vollkommen reines Thallidhydrat mit Wasserstoffperoxyd, so nimmt die Menge desselben allmälig ab, indem eine Lösung von Thallürhydrat entsteht. Dabei findet fortwährende Entwickelung von Sauerstoff statt durch die zersetzende Wirkung des alkalisch sich verhaltenden Thallürhydrats $H^2Tl\Theta^4 + 2\,H^2\Theta^2 = 2\,Htl\Theta + 2\,H^2\Theta + 2\,\Theta^2$. Die Reaction geht aber so langsam vor sich, dafs sie bei einer Quantität von nur wenigen Milligrammen selbst nach 4 Tagen nicht vollendet war.

Das Thallidhydrat wurde von dem Assistenten, Herrn Dr. Birnbaum, analysirt und gab folgende Werthe :

---

*) Thallium als Thallür = tl einatomig, als Thallid = tl^2 = Tl 6 atomig angenommen.

0,1952 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor durch Erhitzen auf 100° 0,0066 Grm. = 3,90 pC. Wasser. Das Pulver nahm hierbei die dunkelbraune Farbe des Thallidoxyds an. Die Substanz wurde bis auf 160° erhitzt, ohne dafs eine weitere Veränderung eintrat. Dieselbe wurde in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak nahezu neutralisirt und mit Natriumhypochlorit gefällt. Der bei 100° getrocknete Niederschlag wog 0,1874 = 85,5 pC. Th.

$H^2ŦlΘ^4$	verlangt	gefunden
Tl	86,1	85,5
Θ	10,1	—
$H^2Θ$	3,8	3,9.

Dieser Körper ist demnach ein Hydrat des von Strecker *) untersuchten Oxyds, welches früher als Hyperoxyd betrachtet wurde. Nach Lamy sollte die durch Fällung von Thallidchlorid mit einem Alkali erhaltene Substanz nach dem Trocknen bei 100° noch 1 Mol. Wasser enthalten, welches erst bei hoher Temperatur ohne Farbenveränderung entwiche. Diesem widerspricht Strecker und die oben angeführte Beobachtung bestätigt seine Behauptung.

5) *Verhalten des Silberammoniumnitrates gegen Wasserstoffperoxyd.*

Silbernitrat wird von Wasserstoffperoxyd nicht verändert, aus der ammoniakalischen Lösung des erstgenannten Körpers aber wird unter lebhafter Sauerstoffentwickelung das Silber metallisch, und zwar bei concentrirteren Lösungen als ein rein weifses, körniges Metallpulver gefällt. Es entsteht hier wohl zuerst Silberperoxyd, welches aber durch das Wasserstoffperoxyd augenblicklich reducirt wird :

$$2\,H^3AgN,\ NΘ^3 + H^2Θ^2 = 2\,H^4N,\ NΘ^3 + Ag^2Θ^2$$

und $$Ag^2Θ^2 + 2\,H^2Θ^2 = Ag^2 + 2\,H^2Θ + 2\,Θ^2.$$

6) *Verhalten des Kaliumjodürs gegen Wasserstoffperoxyd.*

Wasserstoffperoxyd sollte als ein Antozonid, zu einer

*) Diese Annalen CXXXV, 207.

Lösung von Kaliumjodür gesetzt, keine Jodausscheidung hervorrufen. Indessen giebt Schönbein an, dafs Jodkaliumlösung durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd langsam nach und nach zersetzt werde *). An einem anderen Orte bemerkt derselbe Forscher, dafs Wasserstoffsuperoxyd nicht sofort Jod aus dem Jodkalium abscheide **), und bei Gelegenheit der Angabe der empfindlichsten Reagentien auf Wasserstoffperoxyd giebt er an, dafs stark verdünntes Wassenstoffsuperoxyd entweder gar kein Jod aus dem Jodkalium abscheide, oder diefs doch nur sehr langsam thue, dafs aber concentrirtere Lösungen sich zersetzen ***). Meifsner spricht sich über diesen Punkt folgendermafsen aus : „über das Verhalten des Jodkaliums zu Wasserstoffsuperoxyd hat sich Schönbein einigermafsen unbestimmt geäufsert" †). Ferner : „Ich bin geneigt, nach meinen Beobachtungen noch etwas weiter zu gehen und zu behaupten, dafs eine völlig neutrale wässerige Lösung von ganz reinem Wasserstoffsuperoxyd für sich allein auf das Jodkalium gar nicht zersetzend wirkt, wenn dieses scheinbar stattfindet, ein derartiges disponirendes Moment mitwirkt, wie z. B. schwefelsaures Eisenoxydul ein solches ist" ††). Was ein Chemiker sich unter scheinbarer Zersetzung zu denken hat, ist mir nicht klar, glaube aber, dafs dieser zu unterscheiden haben wird zwischen der Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf Kaliumjodür und derjenigen, bei welcher auch Ferrürsulfat in die Reaction hereingezogen wird. Bemerkenswerth ist mir aber,

*) Ueber chemische Berührungswirkungen. Baseler Abhandlungen I, 4, S. 467.

**) Journ. für pract. Chemie LXXV, 79.

***) Baseler Verhandlungen II, 4, S. 420.

†) a. a. O. S. 77.

††) a. a. O. S. 78.

dafs nach dieser Aeufserung von Meifsner er *kein* chemisch reines Wasserstoffperoxyd in Händen hatte, sonst hätte er durch einen Versuch in viel kürzerer Zeit die Frage thatsächlich entscheiden können, als er dieselbe conjecturaliter bespricht; ferner dafs er voraussetzt, dafs auch Schönbein diesen Körper nicht in reinem Zustande besessen habe.

In Wirklichkeit zersetzt aber ganz reines, neutral reagirendes Wasserstoffperoxyd das Kaliumjodür, was daran erkannt werden kann, dafs die Flüssigkeit eine alkalische Reaction von entstandenem Kaliumhydrat annimmt. Defshalb kann aber die Menge von Jodkalium, welche zersetzt wird, nicht grofs sein, weil hier neben der Einwirkung nach Moleculargröfsen auch die des entstandenen Kaliumhydrats auf Wasserstoffperoxyd auftritt, ein Umstand, welchen auch Brodie *) bei dem Verhalten des letztgenannten Körpers hervorhebt. Bei einem gewissen Verdünnungsgrad findet die Ausscheidung nicht sofort statt, da sie sich wohl in drei Phasen vollzieht, indem in der ersten Jodwasserstoffsäure und Kaliumperoxyd gebildet wird, in der zweiten letztgenannter Körper unter Bildung von Kaliumhydrat und Ausscheidung von Sauerstoff zersetzt wird, und in der dritten letzteres die in der ersten Phase entstandene Jodwasserstoffsäure unter Jodausscheidung zerlegt :

$$1)\quad 2\,KJ + H^2\Theta^2 = K^2\Theta^2 + 2\,HJ.$$
$$2)\quad K^2\Theta^2 + H^2\Theta = 2\,HK\Theta + \Theta.$$
$$3)\quad 2\,HJ + \Theta = H^2\Theta + J^2.$$

In der vorher angesäuerten Lösung tritt die Jodausscheidung rascher ein, weil die Reaction in einer Phase verläuft, da das Wasserstoffperoxyd schon abgeschiedene Jodwasserstoffsäure trifft. Nach Meifsner **) soll die Reaction

*) Ueber Oxydation und Desoxydation, untersucht durch die alkalischen Superoxyde. Pogg. Ann. CXX, 296.

**) a. a. O. S. 85 und 233.

rascher erfolgen, wenn man die Säure zum Jodkalium fügt, als wenn man eine saure Lösung von Wasserstoffperoxyd anwendet, weil im letzten Falle die Säure ihre *schützende* Wirkung auf das Wasserstoffperoxyd ausübt. Dieses ist wohl der Grund nicht, sondern er liegt darin, dafs die Jodwasserstoffsäure zuerst abgeschieden werden mufs.

In einer angesäuerten Lösung von Kaliumjodür wird sämmtliches Jod abgeschieden, so dafs dasselbe nach der Bunsen'schen Methode bestimmt werden kann. Brodie *) hat die Werthung seines Baryumperoxyds auf dieses Verhalten gestützt.

7) *Verhalten des Kaliumjodürs gegen Wasserstoffhyperoxyd bei Gegenwart von Ferrürsalzen.*

Das empfindlichste Reagens auf Wasserstoffperoxyd ist Kaliumjodür, bei Gegenwart von Stärke und Zusatz einer kleinen Menge einer verdünnten Lösung von Ferrürsulfat oder eines anderen Ferrürsalzes. Es tritt augenblicklich Bläuung ein, und zwar kann nach Schönbein **), welchem wir diese Methode der Nachweisung des Wasserstoffperoxyds verdanken, noch ein Zweimilliontel dieses Körpers aufgefunden werden ***).

---

*) a. a. O. S. 300.

**) Journal für pract. Chemie LXXIX, 66.

***) Meifsner (a. a. O. S. 80) bemerkt, dafs die Menge des zugesetzten Eisenvitriols sehr klein sein mufs, und giebt dann für den chemischen Vorgang folgende Erklärung : „Das besprochene Verhalten der mit Eisenvitriol versetzten Mischung von Jodkalium und HO^2-Lösung ist dadurch bedingt, dafs der in wässeriger Lösung allein sich schon so leicht oxydirende Eisenvitriol sich auf Kosten des HO^2 oxydirt zu unlöslichem schwefelsaurem Eisenoxyd; der Eisenvitriol zersetzt das HO^2 und vermag zugleich den Sauerstoff eines anderen Theiles des Wasserstoffsuperoxyds auf das Jodkalium zu übertragen, die Oxydation des-

Diese Reaction beruht darauf, dafs Kaliumjodür und Ferrürsulfat sich umlagern in Kaliumsulfat und Ferrürjodür, und dafs letztes durch Wasserstoffperoxyd die unter 2, b angeführte Zersetzung erfährt. Die Reaction ist defshalb so empfindlich, weil die Menge des ausgeschiedenen Jods so beträchtlich ist :

$$2\,KJ + feS\Theta^4 = K^2S\Theta^4 + feJ^2$$

und $$2\,feJ^2 + 3\,H^2\Theta^2 = H^6Fe\Theta^6 + 2\,J^2.$$

Säuren sollen die Empfindlichkeit der Reaction beeinträchtigen, und zwar nach Schönbein*) und Meifsner**), weil sie die Zersetzbarkeit des Wasserstoffperoxyds mindern; der Grund liegt aber darin, dafs die freien Säuren vorzugsweise das Jodkalium zersetzen und Jodwasserstoff neben einem Kaliumsalz bilden, dabei die Wechselwirkung zwischen Kaliumjodür und dem Ferrürsalz hindern.

8) *Verhalten des Kaliumpermanganats gegen Wasserstoffperoxyd.*

Der Zersetzung des Kaliumpermanganats durch Wasserstoffperoxyd erwähnt zuerst Brodie***). Schönbein†) führt das Kaliumpermanganat als ein so empfindliches Reagens auf Wasserstoffperoxyd an, dafs durch dasselbe noch ein

---

selben einzuleiten. Ist nun mehr Eisenoxydul zugegen, so nimmt dasselbe mehr Wasserstoffsuperoxyd für sich in Anspruch und so wird weniger Jodkalium zersetzt, endlich kann die Menge des Eisenvitriols so grofs sein, dafs für das Jodkalium gar kein Sauerstoff übrig bleibt."

*) Journal f. pract. Chemie LXXIX, 66.

**) a. a. O. S. 85 und S. 233.

***) Philosophical Transactions 1850, part II, 759. Im Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1850 ist S. 248 und 296 diese Abhandlung angeführt, ohne der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Wasserstoffperoxyd Erwähnung zu thun.

†) Diese Annalen CVIII, 157 und Journ. f. pr. Chem. LXXIX, 66.

Milliontel des letzteren Körpers in einer wässerigen Lösung erkannt werden könnte.

Brodie*) giebt für diese Reaction die Gleichung :

$$4\,HCl + H^2mn^2\Theta^8 + 5\,H^2\Theta^2 = 2\,mnCl^2 + 8\,H^2\Theta + 5\,\Theta^2$$ **).

Dieselben Resultate erhielt auch Aschoff ***) und auch ich fand dieselben bei den vielen Werthungen des Wasserstoffperoxyds, welche bei mir ausgeführt wurden, vollkommen bestätigt.

Brodie sagt nun : „Die obigen Experimente beweisen, dafs in dieser Zersetzung die sich zersetzenden Substanzen gleiche Quantitäten Sauerstoff entwickeln."

Die Ansicht, dafs Wasserstoffperoxyd und Manganperoxyd bei ihrer Aufeinanderwirkung bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure äquivalente Mengen von Sauerstoff frei machen, sprach zuerst Wöhler †) auf Grundlage der von Geuther angestellten Analysen aus. Dieser Vorgang wird gewöhnlich durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$MnO^2 + HCl + HO^2 = MnCl + 2\,HO + 2\,O,$$

oder mit Weglassung der Chlorwasserstoffsäure auch wohl :

$$MnO^2 + HO^2 = MnO + HO + 2\,O$$ ††).

Letztere, obgleich allerdings nur eine symbolische Formel, drückt geradezu eine Unrichtigkeit aus, denn bekanntlich nimmt man an, dafs das Manganperoxyd das Wasserstoffoxyd, wie man sich ausdrückt, katalytisch zersetze, ohne selbst reducirt zu werden. Demnach wäre die richtige Formel :

$$MnO^2 + HO^2 = MnO^2 + HO + O.$$

---

*) Pogg. Ann. CXX, 301.

**) In die von mir gebrauchten Werthe und Zeichen umgeschrieben.

***) Journ. f. pr. Chem. LXXIX, 403.

†) Diese Annalen XCI, 127.

††) Graham-Otto's Lehrbuch d. Chemie. Vierte Aufl. Bd. II, 1, S. 297.

Gehen wir von reinem Kaliumpermanganat aus, so reagirt Wasserstoffperoxyd in der Weise auf dasselbe, dafs Kaliumhydrat, Manganidhydrat gebildet und Sauerstoffgas entwickelt werden :

$$2\,KmnO^4 + 2\,H^2O^2 = 2\,HKO + H^2MnO^4 + 3\,O^2$$ *).

Also 3 Mol. Sauerstoff statt 5 Mol. der Brodie'schen Formel. Von einer Herleitung des Sauerstoffs hälftig von beiden auf einander einwirkenden Körpern kann aber hier keine Rede sein.

Die von meinem Assistenten Herrn Swiontkowski ausgeführten Analysen ergaben folgende Werthe :

0,7 Grm. vollkommen reines Kaliumpermanganat wurden durch Wasserstoffperoxyd zersetzt, das Manganidhydrat abfiltrirt. Das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft gab 0,321 Grm. KCl. Die Theorie würde 0,330 Grm. verlangen.

1,2276 Grm. des bei 100° getrockneten Manganidhydrats gaben in einem trockenen Kohlensäurestrom schwach geglüht 0,1044 = 8,5 Grm. Wasser.

Eine ungewogene Menge des Niederschlags wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, das sich entwickelnde Chlor in Kaliumjodür geleitet und das ausgeschiedene Jod nach der Bunsen'schen Methode mit schwefliger Säure, ferner das vorhandene Mangan durch Fällung bestimmt :

Versuch :	1.	2.	3.
Abgeschiedenes Jod	0,388	0,640	0,720
Entsprechender Sauerstoff	0,024	0,0042	0,0453
Mangan	0,138	0,2255	0,2332.

Der Sauerstoff, welcher nothwendig ist, um mit den vorhandenen Mengen Manganüroxyd zu bilden beträgt :

	Versuch 1.	2.	3.
	0,040	0,0656	0,0679
Hierzu der active, durch den Versuch gefundene Sauerstoff	0,024	0,0402	0,0453
Summa	0,064	0,1058	0,1132.

---

*) mn (Manganür) = 55, Mn (Manganid) = 110.

Demnach :	Mangan	Sauerstoff	
1. Versuch	$\frac{0,138}{110}$	$\frac{0,064}{16}$	= 1 : 3,1
2. Versuch	$\frac{0,2255}{110}$	$\frac{0,1058}{16}$	= 1 : 3,2
3. Versuch	$\frac{0,2332}{110}$	$\frac{0,1132}{16}$	= 1 : 3,3.

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werthen dürfte gröfser sein, doch kann darüber kein Zweifel sein, dafs vorliegendem Körper die Zusammensetzung $H^2MnΘ^4$ zukommt.

Lassen wir auf Kaliumpermanganat Chlorwasserstoffsäure wirken und unterstützen wir die Reaction durch Erwärmen, so erhält man bekanntlich Kaliumchlorür, Manganürchlorür, Wasser und Chlor :

$$2\,KmnΘ^4 + 16\,HCl = 2\,KCl + 2\,mnCl^2 + 8\,H^2Θ + 5\,Cl^2.$$

Also genau so viele Molecule Chlor, als bei der gleichzeitigen Anwendung von Chlorwasserstoffsäure und Wasserstoffperoxyd Sauerstoffmolecule auftreten. Da nun das Wasserstoffperoxyd durch Chlor zersetzt wird, so wird wohl sämmtlicher auftretender Sauerstoff aus diesem Körper stammen. Diese Ansicht habe ich schon vor 6 Jahren *) aufgestellt und hervorgehoben, dafs bei der Einwirkung von Manganhyperoxyd auf Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Salzsäure die Annahme einer Contactwirkung nicht nothwendig sei :

$$2\,mnΘ^2 + 8\,HCl = 2\,mnCl^2 + 4\,H^2Θ + 2\,Cl^2$$

und $$Cl^2 + H^2Θ^2 = 2\,HCl + Θ^2.$$

Die Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf Kaliumpermanganat verläuft, wie oben angeführt wurde, nach der Gleichung :

$$2\,KmnΘ^4 + 2\,H^2Θ^2 = 2\,HKΘ + H^2MnΘ^4 + 3\,Θ^2.$$

---

*) Diese Annalen CXV, 127.

Würde nun das entstandene Manganidhydrat durch das Wasserstoffperoxyd wirklich zu Manganüroxyd reducirt, so könnten die fehlenden 2 Θ^2 gewonnen werden :

$$H^2MnΘ^4 + 3 H^2Θ^2 = 2 mnΘ + 4 H^2Θ + 2 Θ^2.$$

Beide Gleichungen zusammengefafst geben :

$$2 KmnΘ^4 + 5 H^2Θ^2 = 2 HKΘ + 2 mnΘ + 4 H^2Θ + 5 Θ^2.$$

In der ersten Phase der Reaction kommen aber zwei, in der zweiten drei Mol. Wasserstoffperoxyd zur Wirkung. Die letztgenannte Reaction tritt aber nicht ein, sondern um zur Brodie'schen Formel zu gelangen müssen wir Chlorwasserstoffsäure zu Hülfe nehmen.

9) *Verhalten des Kalium-Ferrürcyanürs gegen Wasserstoffperoxyd.*

In Bezug des Verhaltens des Kalium-Ferrürcyanürs gegen Wasserstoffperoxyd äufsert sich Brodie *) : „Wenn eine saure Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit einer sauren Lösung von Ferrocyankalium gemischt ist, so findet eine Oxydation statt und das Ferrocyankalium geht in Ferricyankalium über. Diese Einwirkung erfordert Zeit und findet in verdünnten Lösungen mit äufserster Langsamkeit statt.“

Die Reaction könnte nach nachfolgender Gleichung verlaufen :

$$2 K^4feCy^6 + Cl^2 \left|\underline{\overline{H^2 + H^2Θ^2}}\right| = K^6FeCy^{12} + 2 KCl + 2 H^2Θ$$

und könnte so aufgefafst werden, dafs aus Chlorwasserstoffsäure Chlor abgeschieden wird, welches dann seine bekannte Einwirkung auf das Kalium-Ferrürcyanür übt.

Diese Reaction kann aber nur dann so glatt verlaufen, wenn die zugesetzte Säuremenge genau diejenige ist, wie sie obige Gleichung verlangt; ist dieselbe gröfser, so wird

*) Pogg. Ann. CXX, 302.

Ferrürcyanwasserstoffsäure abgeschieden, und diese giebt die bekannten Zersetzungen unter Bildung von Berlinerblau. Ich habe diese Reaction defshalb nicht weiter verfolgt.

Setzt man zu vollkommen neutralem Kalium-Ferrürcyanür ebenfalls ganz neutrales Wasserstoffperoxyd, so wird, indem die Flüssigkeit durch Bildung von Kaliumhydrat alkalische Reaction annimmt, ebenfalls Kalium-Ferridcyanür gebildet :

$$2\,K^4feCy^6 + H^2\Theta^2 = K^6FeCy^{12} + 2\,HK\Theta.$$

Demnach ist diese Reaction ganz übereinstimmend mit der von Schönbein *) ermittelten Einwirkung des feuchten Ozons auf gelbes Blutlaugensalz.

Durch Zusatz von Baryumperoxyd findet nach Brodie **) der Uebergang des Kalium-Ferridcyanürs in Kalium-Ferrürcyanür noch leichter statt, und der Grund liegt in der basilen Natur des Baryums; defshalb gelingt die Ueberführung sehr leicht bei Anwendung von Kalium oder Natrium, am Besten in Form ihrer Amalgame ***). Bei der Einwirkung von Baryumperoxyd entsteht, wie Brodie durch die Analyse fand :

$$2\,(K^3Fe^2Cy^6) + Ba^2O^2 = 2\,K^3BaFe^2Cy^6 + O^2.$$

Diese Gleichung in die von mir gebrauchten Werthe und Zeichen übertragen, giebt :

$$K^6FeCy^{12} + Ba\Theta^2 = K^4feCy^6 + K^2BafeCy^6 + \Theta^2.$$

10) *Verhalten des Kalium-Ferridcyanürs gegen Wasserstoffperoxyd.*

Unter den empfindlichsten Reagentien auf Wasserstoffperoxyd empfiehlt Schönbein ein Gemisch von Kalium-Ferridcyanür und einem Ferridsalze, indem in diesem durch

*) Pogg. Ann. LXVII, 83 u. 86.

**) Daselbst CXX, 303.

***) Diese Annalen CXXXVI, 166.

superoxyd aber wohl nicht die Rede sein. Dagegen könnte die nach der zuerst angegebenen Methode dargestellte Flüssigkeit möglicherweise wirklich Natriumperoxydhydrat enthalten, welches auf diesem Wege darstellbar wäre :

$$BaO^2 + Na^2CO^3 + H^2O = BaCO^3 + 2\,HNaO^2.$$

Ich hatte früher die Darstellung der Hyperoxydhydrate der Alkalien durch Einwirkung von fein zertheiltem Baryumhyperoxyd auf die schwefelsauren Salze versucht, und zwar auf Kalium-, Natrium- und Lithiumsulfat. Unter Sauerstoffentwickelung hatte ich neben Baryumsulfat stets die Hydrate der genannten Alkalien erhalten, welchen anfangs Wasserstoffperoxyd beigemengt war, welches aber unter dem Einflusse genannter Hydrate sehr bald zersetzt wurde :

$$BaO^2 + K^2SO^4 + 2\,H^2O = BaSO^4 + 2\,HKO + H^2O^2.$$

Dasselbe Resultat erhielt ich, als ich die Darstellung nach der von Brodie vorgeschlagenen Methode versuchte. Ich erhielt Baryumcarbonat, das Hydrat des angewendeten Alkalimetalls und Wasserstoffperoxyd, welches sich aber bei Gegenwart von einem Ueberschufs des Carbonats des Alkalimetalls länger unzersetzt hielt, als wenn sämmtliches in Metallhydrat übergeführt war :

$$BaO^2 + K^2CO^3 + 2\,H^2O = BaCO^3 + 2\,HKO + H^2O^2.$$

Also von einer Lösung von Natriumperoxyd kann keine Rede sein, sondern von einer Lösung von Natriumhydrat, Wasserstoffperoxyd und unter Umständen von Natriumcarbonat. Die Menge des Wasserstoffperoxyds wird unter der Einwirkung des Natriumhydrats fortwährend abnehmen. Will man daher die Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf alkalische Lösungen anderer Körper (z. B. alkalische Lösungen von Chromid, Blei u. s. w.) studiren, so wird man besser thun, erstgenannten Körper zur genannten alkalischen Lösung zu fügen, als eine alkalische Lösung von Wasserstoffperoxyd anzuwenden.

Theoretische Anschauungen über die chemische Natur des Wasserstoffperoxyds.

Im Allgemeinen hat sich die von Thenard aufgestellte Ansicht, das Wasserstoffperoxyd als oxydirtes Wasser zu betrachten, bei den Chemikern eingebürgert. Das eine Atom Sauerstoff soll sehr lose gebunden sein, das Molecül zerfalle daher bei katalytischen Einwirkungen, Wärme und bei so und so vielen Reactionen in Wasser und Sauerstoff, ferner trete es den letzteren sehr leicht an oxydable Körper ab, und wäre daher eine mächtig oxydirende Substanz, welche, die edlen Metalle ausgenommen, wohl alle Metalle, Arsen zu Arsensäure, phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydire u. s. w. *).

Reines Wasserstoffperoxyd in wässeriger, selbst concentrirter Lösung zersetzt sich für sich nicht und ist keine oxydirende Substanz im gewöhnlichen Sinn, welche ihren Sauerstoff mit Leichtigkeit an andere Körper abtritt. Schönbein **) hebt schon hervor, dafs phosphorige Säure und Phosphor neben Wasserstoffperoxyd existiren können, ohne dafs dieselben augenblicklich höher oxydirt würden. An einer anderen Stelle ***) bemerkt er, dafs man Wasser, welches Phosphor halb bedeckt und welches somit phosphorige Säure enthält, stundenlang unter Ergänzung des verdampfenden Wassers kochen könne, ohne dafs dasselbe das Vermögen einbüfst, Jodkaliumkleister mit Beihülfe von Eisenoxydulsalzlösungen zu bläuen. Man könne sogar eine verdünnte Lösung durch Erwärmen bedeutend concentriren.

*) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. II, 1, S. 296.

**) Journ. für pract. Chemie LXXIX, 88.

***) Daselbst LXXVIII, 66.

Die ätherische Lösung läfst sich nach Schönbein *) sogar destilliren, indem er sagt : „Bekanntlich ist Wasserstoffperoxyd für sich allein so zersetzbar, dafs es als solches sich nicht destilliren läfst, vergesellschaftet mit einer so oxydirbaren Substanz wie der Aether (!) erlangt er diese Fähigkeit, wie es überhaupt in dieser Verbindung vor spontaner Zersetzung geschützt ist." Dagegen behauptet Meifsner **), das Wasserstoffperoxyd könne nicht im gasförmigen Zustande existiren.

Aber auch ohne Aether läfst sich ein allerdings sehr kleiner Theil des Wasserstoffperoxyds überdestilliren. 25 CC. einer sehr verdünnten Lösung von Wasserstoffperoxyd wurden in eine kleine Retorte gebracht, deren langer Hals steil nach aufwärts gerichtet und mit einem kleinen Refrigerator in Verbindung gebracht war. Durch diese Einrichtung wurde jedes Ueberspritzen unmöglich. Bei raschem Erhitzen wurde die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt und in dieser konnte das Wasserstoffperoxyd mit Chromsäure und Aether nachgewiesen werden.

Eine Lösung von Wasserstoffperoxyd läfst sich durch Einkochen in einer Retorte in keiner nennenswerthen Weise concentriren, wie folgender, von Herrn Swiontkowski angestellter Versuch zeigt.

Es wurden 30 CC. einer verdünnten Lösung von Wasserstoffperoxyd in einem Apparat destillirt, welcher aus einer tubulirten Retorte, einem kleinen Refrigerator und einer Vorlage bestand. Aus letzterer ging eine Gasentbindungsröhre in eine Quecksilberwanne. Durch einen mit dem Tubulus der Retorte in Verbindung gebrachten Kohlensäureapparat wurde zunächst die atmosphärische Luft verdrängt, dann 15 CC. der Flüssigkeit abdestillirt und der frei gewordene Sauerstoff aufgesam-

*) Journ. für pract. Chemie LXXVIII, 92.

**) a. a. O. S. 98.

melt. Schliefslich wurde durch den Apparat wieder Kohlensäure geleitet. Das Wasserstoffperoxyd wurde mit Kaliumpermanganat titrirt.

10 CC. des zum Versuch verwendeten Wasserstoffperoxyds gaben 0,0384 Grm. activen Sauerstoff, entsprechend 0,0816 $H^2\Theta^2$ = 0,816 pC.

10 CC. des auf die Hälfte eingedampften Lösung gaben 0,03936 Grm. activen Sauerstoff, entsprechend 0,0835 $H^2\Theta^2$ = 0,835 pC.

10 CC. der abdestillirten Lösung gaben 0,00104 Grm. activen Sauerstoff, entsprechend 0,00221 $H^2\Theta^2$ = 0,0201 pC.

Der aufgefangene Sauerstoff betrug bei 13,3° und 0,744 M. 56,2 CC., entsprechend 52,2 CC. bei 0° und 0,760 M., entsprechend 0,06664 Grm.

Die 30 CC. zu dem Versuch verwendeten Wasserstoffperoxyd enthielten nach obiger Bestimmung 0,1152 Grm. Sauerstoff. Es wurden gefunden :

	Grm.		pC.
In 15 CC., welche nach dem Abdampfen zurückblieben,	0,05004	=	43,52
In 15 CC. des Destillats	0,00156	=	1,35
In 52,2 CC. Sauerstoff	0,06664	=	57,84
	0,11824	=	102,71
Zuviel wurden gefunden	0,00300	=	2,71

Dampft man dagegen eine Lösung von Wasserstoffperoxyd bei einer Temperatur, welche nicht bis zum Sieden geht, in einer Porcellanschale ein, so kann dieselbe concentrirt werden.

30 CC. einer Lösung von Wasserstoffperoxyd wurden in dieser Weise bei einer Temperatur von 60° auf 15 CC. eingedampft.

10 CC. der angewandten Lösung enthielten activen Sauerstoff 0,0384 Grm.; entsprechend 0,0816 Grm. $H^2\Theta^2$ = 0,816 pC.

10 CC. der eingedampften Lösung enthielten 0,06336 Grm. activen Sauerstoff, entsprechend 0,1346 Grm. $H^2\Theta^2$ = 1,344 pC.

Ein Stückchen Phosphor im Gewicht von beiläufig 1 Grm. wurde mit einer vorher mit Kaliumpermanganat titrirten Lösung von Wasserstoffperoxyd übergossen. Nach 2 Monaten hatte letzteres seinen Titer nicht geändert und der Phosphor war nur ganz oberflächlich weifs geworden.

Eine Erscheinung, welche er auch unter Wasser gezeigt haben würde *).

Bekanntlich betrachtet Schönbein das Wasserstoffperoxyd als Wasser mit positiv activem Sauerstoff (Antozon) vergesellschaftet.

Meifsner **) erklärt das Wasserstoffperoxyd als „durch Antozon positiv polarisirtes Wasser.“ Lenssen ***) geht noch weiter und nimmt in den sauren Lösungen des Wasserstoffperoxyds einen *positiv activen* und in den alkalischen einen *negativ activen* Sauerstoff an. Ferner sprechen Schönbein und Meifsner stets von der Oxydation des Wassers durch Antozon †).

Diese Ansicht, dafs das Wasserstoffperoxyd oxydirtes Wasser sei, ist aus theoretischen Gründen nicht zulässig, und steht im Widerspruch mit dem thatsächlichen chemischen Verhalten dieser beiden Körper.

Das Wasser wird durch Chlor erst bei der Siedehitze oder im Sonnenlicht, immer doch schwierig zerlegt, eine Zersetzung desselben durch Ozon ist nicht bekannt und würde paradox erscheinen. Wasserstoffperoxyd wird durch Chlor, Brom und Jod, defsgleichen durch Ozon auf das leichteste unter Sauerstoffentwickelung zersetzt.

Ueber die letztgenannte Reaction drückt sich Schönbein ††) folgendermafsen aus : „Das Wasserstoffsuperoxyd wandelt, meinen Versuchen gemäfs, den ozonisirten Sauerstoff ($\overset{\circ}{\ominus}$) in gewöhnlichen (O) um und wird dabei selbst in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser umgesetzt.“

---

*) Baudrimont, Compt. rend. LXI, 857.

**) a. a. O. S. 189.

***) Journ. für pract. Chemie LXXXI, 276.

†) Meifsner a. a. O. S. 276.

††) Journ. für pract. Chemie LXXVII, 264.

Bei dem Vergleich der Einwirkung des Chlors mit dem des Ozons auf Wasserstoffperoxyd geht für mich zunächst unwiderleglich das Thatsächliche hervor :

1) dafs sämmtlicher freiwerdender Sauerstoff aus dem Wasserstoffperoxyd stammt :

$$Cl^2 + H^2\Theta^2 = 2\,HCl + \Theta^2,$$
$$\Theta + H^2\Theta^2 = H^2\Theta + \Theta^2,$$

2) dafs der Wasserstoff im Wasserstoffperoxyd *viel weniger* fest gebunden ist wie im Wasser, defshalb ist es eine mächtig reducirende Substanz.

Von dieser Voraussetzung ausgehend, dafs die 2 Atome Sauerstoff des Wasserstoffperoxyds bei sämmtlichen Reactionen desselben zusammengehen, d. h. entweder als Sauerstoffmolecüle ausgeschieden werden, oder in eine neue Combination eintreten, so hätte man im ersten Fall eine Reduction im engeren Sinn des Wortes, im zweiten eine Reduction, obgleich gleichzeitig ein sauerstoffreicheres Molecül entsteht :

$$1)\ Ag^2 \mid \Theta + H^2 \mid \Theta^2 = Ag^2 + H^2\Theta + \Theta^2.$$
$$Ag^2 \mid \Theta^2 + 2\,H^2 \mid \Theta^2 = Ag^2 + 2\,H^2\Theta + 2\,\Theta^2.$$
$$CaCl^2 \mid \Theta^2 + 2\,H^2 \mid \Theta^2 = CaCl^2 + 2\,H^2\Theta + 2\,\Theta^2.$$
$$\begin{matrix} H^2CrO^3 \mid \Theta \\ H^2CrO^3 \mid \Theta \end{matrix} + \begin{matrix} H^2 \mid \Theta^2 \\ H^2 \mid \Theta^2 \end{matrix} + H^2\Theta^2 = H^6Cr\Theta^6 + 2\,H^2\Theta + 3\,\Theta^2.$$
$$\begin{matrix} KMn\Theta^2 \mid \Theta^2 + 2\,H^2 \mid \Theta^2 \\ KMn\Theta^2 \mid \Theta^2 + 2\,H^2 \mid \Theta^2 \end{matrix} = 2\,HK\Theta + H^6Mn\Theta^6 + 4\,\Theta^2.$$

Es werden somit so viele Molecüle Sauerstoff frei, als Molecüle Wasserstoffperoxyd für die Reaction nothwendig sind.

$$2)\ H^3As\Theta^2 \mid \Theta + H^2 \mid \Theta^2 = H^3As\Theta^4 + H^2\Theta.$$
$$H^3P\Theta^2 \mid \Theta + H^2 \mid \Theta^2 = H^3P\Theta^4 + H^2\Theta.$$

In anderen Fällen addirt sich das Wasserstoffperoxyd zu einem auf ihn einwirkenden Molecül, sei dieses ein Molecül eines Elementes, oder eines aus Atomen verschiedener Ele-

mente bestehendes, und es resultirt ein Hydrat, und zwar enthalten je nach der chemischen Natur dieser Molecüle, Metall-, Säure- oder Hyperoxydhydrate :

Metallhydrate :

$$Mg + H^2\Theta^2 = H^2Mg\Theta^2$$

$$Fe + 3\,H^2\Theta^2 = H^6Fe\Theta^6$$

$$Al + 3\,H^2\Theta^2 = H^6Al\Theta^6$$

$$2\,Tl^2 + 4\,H^2\Theta^2 = 2\,Htl\Theta + H^6Tl\Theta^6\ {}^{*})$$

Säurehydrate :

$$As^2 + 3\,H^2\Theta^2 = 2\,H^3As\Theta^3$$

$$S\Theta^2 + H^2\Theta^2 = H^2S\Theta^4\ {}^{**})$$

Hyperoxydhydrate :

$$H^2Ba\Theta^2 + H^2\Theta^2 = H^4Ba\Theta^4.$$

Bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf die Metallhydrate der Alkalien entstehen wohl auch zunächst Peroxydhydrate, welche aber unter Sauerstoffentwickelung in Metallhydrat und Wasser zerfallen, wie die Peroxyde dieser Metalle mit Wasser sich in Metallhydrat und Sauerstoff umsetzen, wobei umgekehrt kleine Mengen von Wasserstoffperoxyd entstehen :

$$2\,HK\boxed{\Theta + 2\,H^2}\Theta^2 = 2\,HK\Theta^2 + 2\,H^2\Theta$$

und

$$2\,HK\Theta^2 = 2\,HK\Theta + \Theta^2.$$

Auf diesem Verhalten der Metallhydrate der Alkalien gegen Wasserstoffperoxyd beruht die Zersetzbarkeit des letzteren, und der Grund, warum Säurezusatz die Zersetzbarkeit desselben mindert, liegt nicht darin, dafs die Säure eine Verbindung mit dem Wasserstoffperoxyd eingeht, wie gewöhnlich von den Chemikern angenommen wird und wie

---

*) Da dieses Hydrat nicht zu bestehen scheint, so wird $H^3Tl\Theta^4$ und $2\,H^2\Theta$ gebildet.

**) Schönbein sieht in diesem Vorgange eine Reduction, indem er sagt : „Bekanntlich wird HO^2 durch SO^2 sofort zu Wasser reducirt." Also $HO^2 + SO^2 = HO + SO^3$. Journ. für pract. Chemie XCII, 172.

Schönbein und Meifsner *) als schützende Wirkung besonders betonen, sondern weil die Säuren mit den vorhandenen Metallhydraten Salze bilden. Kohlensäure und Borsäure machen das Wasserstoffperoxyd nicht haltbarer **), weil die Carbonate und Borate der Alkalimetalle alkalisch reagiren, doch wirken letztere weniger energisch als die Metallhydrate (siehe S. 146).

Bei allen Reactionen des Wasserstoffperoxyds, bei welchen Metallhydrate der Alkalien auftreten, z. B. bei der Einwirkung dieses Körpers auf Thallium, Kaliumjodür, Kaliumpermanganat, Kalium-Ferrürcyanür u. s. w., beruht die der Katalyse zugeschriebene Wirkung auf diesem Verhalten. Aber auch andere Metallhydrate und Hyperoxyde wirken auf das Wasserstoffperoxyd, indem sie abwechselnd reducirt und oxydirt werden. So beruht die katalytische Wirkung des Thallidhydrats einerseits auf einer derartigen Reduction und andererseits auf dem Verhalten des Wasserstoffperoxyds gegen das entstandene Thallürhydrat. Ich bin der Ansicht, dafs auch die sogenannte katalytische Einwirkung des Ferridhydrats auf Wasserstoffperoxyd auf einer derartigen abwechselnden Ueberführung von Ferrid zu Ferrür und umgekehrt beruht. Versuche, welche ich anstellte, um dieses Verhalten thatsächlich festzustellen, waren nicht entscheidend.

Der Chlorkalk, welcher nach Böttger ***) und Fleitmann †) in Lösung mit vielen Metallhydraten und Hyperoxyden Sauerstoff entwickelt, verhält sich dem Wasserstoffperoxyd ganz analog. Bei der Einwirkung von beispielsweise

---

*) a. a. O. S. 85 und 233.

**) Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., Bd. I, S. 533.

***) Journal f. pract. Chem. XCV, 309.

†) Diese Annalen CXXXIV, 64.

Kobaltürperoxyd auf eine Chlorkalklösung entsteht zunächst Kobaltüroxyd, dann wieder Kobaltürperoxyd und so fort :

$$\mathrm{CaCl^2 \,|\, \Theta^2 + 2co \,|\, \Theta^2 = CaCl^2 + 2co\Theta + 2\Theta^2}$$

und $$\mathrm{CaCl^2 \,|\, \Theta^2 + 2co\Theta \,| = CaCl^2 + 2co\Theta^2.}$$

Bei der Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf Eisen und Eisensalze entstehen stets Ferridverbindungen, also nach der in der Chemie üblichen symbolischen Ausdrucksweise lägen hier Oxydationswirkungen vor :

$$\mathrm{2\,feJ^2 + 3\,H^2\Theta^2 = H^6Fe\Theta^6 + 2\,J^2}$$
$$\mathrm{6\,feS\Theta^4 + 3\,H^2\Theta^2 = H^6Fe^8S^6\Theta^{30}}\ ^{*)}$$
$$\mathrm{6\,feC^2N^2S^2 + 3\,H^2\Theta^2 = H^6Fe\Theta^6 + 2\,FeC^6N^6S^6}$$
$$\mathrm{2\,K^4feCy^6 + H^2\Theta^2 = K^6FeCy^{12} + 2\,HK\Theta.}$$

Das am Meisten characteristische, von Barreswil **) entdeckte Reagens auf Wasserstoffperoxyd ist bekanntlich die Chromsäure, welche eine blaue in Aether lösliche Verbindung giebt, die nach der Hand unter Sauerstoffentwickelung in Chromoxyd und Sauerstoff zerfällt. Dieser blaue Körper soll Ueberchromsäure sein und Barreswil gab auf Grundlage seiner Analysen die Gleichungen :

$$\mathrm{2\,cr\Theta^3 + H^2\Theta^2 = cr^2\Theta^7 + H^2\Theta}\ ^{***)}$$

und $$\mathrm{cr^2\Theta^7 = Cr\Theta^3 + 2\,\Theta^2.}$$

Aschoff †), welcher die Sauerstoffmenge bestimmte, die ein bestimmtes Gewicht von Kalium-Metacromat ($\mathrm{Kcr\Theta^7}$) bei seiner Einwirkung auf Wasserstoffperoxyd entwickelt, fand, dafs etwas mehr wie 3 Molecüle verbrannt wurden. Diese Vorgänge liefsen sich dann durch die Gleichungen ausdrücken :

$$\mathrm{2\,cr\Theta^3 + H^2\Theta^2 = cr^2\Theta^7 + H^2\Theta}$$

und $$\mathrm{cr^2\Theta^7 + 2\,H^2\Theta^2 = Cr\Theta^3 + 4\,\Theta^2.}$$

---

*) Die S. 131 beschriebenen Salze in eine Reaction zusammengefafst.

**) Journal f. pract. Chem. XLI, 393.

***) $\mathrm{cr = 53;\ Cr = cr^2 = 106.}$

†) Journ. f. pract. Chemie LXXXI, 401.

Brodie *) fand, dafs die vollendete Reaction sich durch die Gleichung ausdrücken lasse :

$$2\,\mathrm{Cr}\Theta^3 + 6\,\mathrm{H}^2\Theta^2 = \mathrm{Cr}\Theta^3 + 6\,\mathrm{H}^2\Theta + 9\,\Theta,$$

bemerkt aber, dafs, da die Menge Sauerstoff aller Wahrscheinlichkeit nach in aufeinander folgenden Stadien entwickelt wird, wir mit Gewifsheit keinen Oxydationsgrad für die blaue Verbindung feststellen können. Theoretisch wären für diese Reaction 2 Mol. Wasserstoffperoxyd ausreichend :

$$2\,\mathrm{Cr}\Theta^3 + 2\,\mathrm{H}^2\Theta^2 = \mathrm{H}^4\mathrm{Cr}\Theta^5 + 5\,\Theta$$ **).

Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dafs dieser blaue, in Aether lösliche Körper durch Addition von Wasserstoffperoxyd zu 2 Mol. Chromsäure entsteht und somit zunächst die wirkliche Ueberchromsäure gebildet wird und nicht das Anhydrid :

$$2\,\mathrm{Cr}\Theta^3 + \mathrm{H}^2\Theta^2 = \mathrm{H}^2\mathrm{Cr}^2\Theta^8.$$

Ueber Ozon und Antozon.

Schönbein, welcher bei den sauerstoffhaltigen Körpern nur den Sauerstoff im Auge hat und das chemische Verhalten derselben nur von diesem Element ableitet, nimmt an, dafs dasselbe in drei Formen sowohl für sich als auch in den chemischen Verbindungen vorkomme : als negativ actives $\overset{\circ}{\ominus}$ (Ozon), als positiv actives $\overset{\circ}{\oplus}$ (Antozon) und als gewöhnlicher inactiver Sauerstoff O, welcher aus der Vereinigung beider entstehen soll $\overset{\circ}{\oplus}\,\overset{\circ}{\ominus}$.

Diejenigen Verbindungen, in welchen genannter Forscher activen negativen Sauerstoff annimmt, bezeichnet er als *Ozonide*, diejenigen, welche positiv activer Sauerstoff enthalten sollen, als *Antozonide.* So wäre beispielsweise Bleiperoxyd

---

*) Pogg. Ann. CXX, 318.

**) Von der Chromsäure ausgehend und unter Voraussetzung, es bilde sich normales Chromidhydrat, gab ich die Gleichung S. 151.

ein Ozonid $PbO\overset{\circ}{\ominus}$, Wasserstoffperoxyd ein Antozonid $HO\overset{\circ}{\oplus}$, Salpetersäure *), welche er untersalpetersaures Wasserstoffsuperoxyd nennt, enthielte alle drei Sorten von Sauerstoff und schriebe sich :

$$NO^2 + 2\overset{\circ}{\ominus} + HO\overset{\circ}{\oplus}.$$

Unter dem Namen Stickwasserstoffsuperoxyd bespricht er einen Körper, der wohl doch salpetrige Säure sein dürfte, und schreibt ihn $NO^2 + HO^2$, braucht somit eine Formel, welche nach der Radicaltheorie correct und selbst der typischen Schreibweise Genüge leistet.

Nach der Ansicht genannten Forschers ist der gewöhnliche Sauerstoff der Polarisation fähig, durch welche Operation er durch gewisse Körper in negativ activen, durch andere in positiv activen übergeführt wird. Ferner können gewisse Körper den negativen in positiven, andere den positiven in negativen umwandeln. Man sieht, dafs man sich nach dieser Erklärungsweise niemals in Verlegenheit befinden kann.

Gegen diese Schönbein'schen Auffassungen sah ich mich veranlafst schon vor mehreren Jahren auszusprechen **). In dieser Abhandlung hob ich hervor, dafs die Annahme dieser verschiedenen Zuständlichkeiten des Sauerstoffs nicht gerechtfertigt und nicht nothwendig wäre, und dafs die von Schönbein angeführten Reactionen normale chemische Vorgänge wären. Ferner sprach ich mich entgegen der Ansicht von Clausius dahin aus, dafs das Ozon ein verdichteter, aus 2 Atomen bestehender Sauerstoff wäre.

Unter Wahrung seiner Prioritätsrechte rücksichtlich der theoretischen Auffassungen des polaren Gegensatzes in einem chemischen Molecüle, spricht sich Brodie gegen die Schön-

*) Journ. für pract. Chemie LXXXI, 275.

**) Diese Annalen CXV, 121.

bein'schen Ansichten in der in dieser Arbeit wiederholt angeführten Abhandlung *) aus und hebt den vollkommen normalen Vorgang bei den hier vorkommenden Reactionen hervor.

Im Jahre 1855 hatte Houzeau **) durch Einwirkung von Baryumperoxyd auf Schwefelsäurehydrat einen riechenden Sauerstoff erhalten, welchen er „oxygène naissant" nannte und der Ozon zu sein schien. 1861 studirte Schönbein diese Reaction, erklärte aber den dabei freiwerdenden Sauerstoff für den positiv activen, also für Antozon.

In der in dieser Arbeit wiederholt angeführten Schrift von Meifsner bemerkt derselbe ***) : „Die Bemerkungen Weltzien's gegen die Ansicht Schönbein's gehen davon aus, dafs die Existenz eines zweiten erregten Sauerstoffzustandes, des Antozons, im freien Zustande noch nicht erwiesen wäre."

Es wäre nun zu untersuchen, wie es sich mit der Existenz dieses sogenannten Antozons verhält.

Nach Houzeau soll der Geruch dem Ozon ähnlich, aber doch verschieden sein, beim Einathmen soll derselbe Würgen, Ekel, Erbrechen hervorrufen, Erscheinungen, welche beim Ozon nicht eintreten; ferner vergleicht er den Geruch und Geschmack mit dem der Hummern. Das Gas entfärbt Lackmus rasch, oxydirt Metalle, namentlich auch das Silber, das Ammoniak zu Ammoniumnitrat, entzündet nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, zersetzt Jodkalium unter Ausscheidung von Jod, Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Chlor, und wird durch Einwirkung von Sonnenlicht und Erhitzen auf 75° zu gewöhnlichem Sauerstoff.

---

*) Pogg. Ann. CXX, 294.

**) Ann. chim. phys. [3] LXII, 129; Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1855, S. 286.

***) a. a. O. S. 176.

Nach Schönbein zersetzt das Antozon das Jodkalium, nach Meifsner ist dieses nicht der Fall, und er benutzt diesen Körper, um Ozon von Antozon zu trennen. Meifsner *) findet folgenden Ausweg zur Aufhebung dieser Differenz : „Man könnte annehmen wollen, das Antozon wirke nicht so energisch auf das Jodkalium, wie das Ozon, und so werde denn beim Durchleiten des electrischen Luftstroms durch Jodkaliumlösung, vielleicht auch besonders wegen des reichlichen Ozongehaltes desselben, nur wenig Antozon in derselben zurückgehalten.“ Doch bemerkt dieser Forscher selbst, dafs diese eben versuchte Lösung des Widerspruches zwischen den Angaben Schönbein's und seinen eigenen Beobachtungen *nicht ganz* befriedigend sei **).

In Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie ***) wird ebenfalls der Versuch gemacht, die widersprechenden Angaben zu erklären : „Jedenfalls wird auch in diesem Falle das Antozon die Wirkungen des Ozons nur äufsern können, wenn es zuvor durch irgend einen Einflufs in Ozon verwandelt ist, und diesen Einflufs mufs hier die Jodwasserstoffsäure üben, welche bei der Einwirkung einer Säure auf das Jodkalium gebildet wird.“

In demselben Werke stofsen wir auf folgende widersprechende Angaben, S. 179 : „Ein Gemisch von reinem Ozon und Antozon ist nicht denkbar“, und S. 181 : „Die Wirkungen des Ozons werden von dem vorhandenen Antozon nicht nennenswerth, wenn überhaupt beeinträchtigt.“

Nach Schönbein würden Ozon und Antozon negativ polarisirt, nach Meifsner nimmt eine in Antozon getauchte

---

*) a. a O. S. 114.

**) a. a. O. S. 115.

***) Vierte Aufl., Bd. II, 1, S. 177.

Platte keine Ladung an *); er konnte ferner weder beim Ozon noch beim Antozon einen electrischen Zustand nachweisen **).

Nach Meifsner ***) besteht der Nebel, welcher sich auf an der Luft rauchendem Phosphor befindet, aus Antozon, nach Schönbein aus Ammoniumnitrit, und zwar meint ersterer, „dafs die Nebel nicht salpetrigsaures Ammoniak sein *können* †), liegt auf der Hand.“

Nach diesen Auseinandersetzungen frage ich : Wie sieht das Antozon aus und wie verhält es sich?

Nun werden für dieses Antozon noch zwei dasselbe characterisirende Eigenschaften angeführt : 1) die Fähigkeit, mit Wasser Wasserstoffperoxyd, und 2) mit demselben Körper Nebel zu bilden.

Mit der Bildung des Wasserstoffperoxyds verhält es sich aber folgendermafsen : Man sieht Verschiedenheiten in dem Verhalten gewisser sogenannter Superoxyde, z. B. in dem Verhalten des Wasserstoff- und Baryumsuperoxyds, verglichen mit dem des Mangan- und Bleisuperoxyds. Statt nun die Verschiedenheit der Eigenschaften von der Verschiedenheit der eintretenden Metalle herzuleiten, glaubt man verschiedene Zustände des vorhandenen Sauerstoffs annehmen zu müssen, und so *supponirt* man im Baryum- und Wasserstoffperoxyd Antozon. Findet man nun in irgend einer Reaction Wasserstoffperoxyd, so *supponirt* man, dafs Antozon vorhanden war, welcher mit Wasser Wasserstoffperoxyd gebildet habe.

Meifsner ††) berührt diesen Punkt bei der Electrolyse des Wassers, indem er sagt : „Neben dem Ozon erscheint

*) a. a. O. S. 187.

**) a. a. O. S. 189.

***) a. a. O. S. 234.

†) a. a. O. S. 289.

††) a. a. O. S. 192.

auch Antozon, zwar nicht frei, sondern als Wasserstoffsuperoxyd, was hier zunächst gleichwerthig ist."

Der nach Houzeau aus Baryumperoxyd und Schwefelsäure entwickelte riechende Sauerstoff soll Antozon sein. Warum? weil Meifsner*) in der Flüssigkeit Wasserstoffperoxyd findet, und doch stellen wir diesen Körper durch Zersetzung des Baryumperoxyds mittelst Säuren dar, also müfsten wir uns vielmehr wundern, wenn dieser Körper bei genannter Reaction gar *nicht* auftreten sollte, indem eine kleine Menge sich doch wohl der Zersetzung durch die concentrirte Schwefelsäure und die vorhandene Temperatur entziehen mufs.

Was aber die nebelerzeugende Eigenschaft des Antozons, als desjenigen Sauerstoffs, welcher mit Wasserdampf Nebel bildet**), betrifft, so findet sich bei Meifsner***) folgende Stelle, welche die Bildung des Ozons und Antozons und das Verhalten des letztgenannten Körpers gegen Wasser bei der Einwirkung von Phosphor auf atmosphärische Luft erklären soll. „Der Phosphor erzeugt also in dem ihn umgebenden Sauerstoff Ozon und Antozon, er polarisirt den neutralen Sauerstoff, der Phosphor wirkt also wie ein mit Electricität geladener Körper. Mit dem angezogenen Ozon tritt der Phosphor in chemische Verbindung zu phosphoriger Säure, während das Antozon vom Phosphor abgestofsen frei bleibt und mit Wasser theils zu Wasserstoffperoxyd, theils zu Nebel in Verbindung tritt."

Meifsner belegt auch das Antozon nach dieser nebelbildenden Eigenschaft mit dem Namen Atmizon und braucht für die Eigenschaft, dafs dasselbe „seine ursprüngliche

---

*) a. a. O. S. 115.

**) a. a. O. S. 224.

***) a. a. O. S. 256 und 257.

Energie" *) verliert, das schliefslich zu gewöhnlichem Sauerstoff wird den Ausdruck : „Abklingen".

Zur Characterisirung der Auffassungen von Meifsner hebe ich nur noch folgende Stellen hervor **) :

„Wenn sich Wasser und Atmizon zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigen, so ist das eine innigere Verbindung, als die des Atmizons mit Wasserdampf zu Nebel; ersteres ist eine chemische Verbindung, der Nebel ist keine solche, sondern nur eine gewissermafsen auf der Oberfläche des Atmizons stattfindende Verbindung des Wassers, wie ja solche Anziehungen und Verdichtungen eines Körpers auf der Oberfläche eines anderen als Uebergänge zur wahren chemischen Verbindung zwischen zwei Körpern mehrfach vorkommen. Wenn das Atmizon Wasserstoffsuperoxyd bildet, so kann man sagen, das Atmizon ist in das flüssige Aggregat des Wassers aufgenommen; wenn das Atmizon mit Wasserdampf Nebel bildet, so ist das die Umkehr jenes Verhältnisses, das Wasser ist das gasförmige Aggregat des Atmizons, aufgenommen in eigenthümlicher Anordung."

Ferner ***) : „Der Atmizonnebel kann in der Beziehung verschieden sein, dafs in dem einen Falle das Wasser dichter zusammengezogen ist, in dem anderen Falle weniger dicht. Es ist nicht meine Meinung, dafs wenn das Atmizon Nebel bildet, immer die Anziehung zum Wasser geringer sei, als dann, wenn Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, sondern ich will nur das hervorheben, dafs um einen Nebel zu bilden, nicht so energische Anziehung erforderlich ist, als zur Bildung des Wasserstoffsuperoxyds. Letzteres ist ein Vorgang, bei dem ein ganz bestimmtes Mafs von gegenseitiger Anzie-

*) a. a. O. S. 137.

**) a. a. O. S. 98.

***) a. a. O. S. 99.

hung erforderlich ist, während die Nebelbildung mit gröfserer oder geringerer Energie stattfinden kann, und es danach nur ein entweder dichterer, homogenerer, schärfer begrenzter, beständiger, oder ein mehr diffuser und unbeständiger Nebel sein wird."

Jedem practischen Chemiker ist bekannt, wie oft bei raschen Gasentwickelungen Nebel auftreten unter Umständen, wo von einem Antozoñ keine Rede sein kann; merkwürdiger Weise bildet aber der nach Houzeau'scher Methode dargestellte riechende Sauerstoff, welcher doch nach Schönbein und Meifsner Antozon sein soll und welcher durch concentrirte Schwefelsäure entweichen mufs, somit wohl getrocknet sein dürfte, *keine* Nebel.

Mich dünkt Atmizon und Antozon sind verklingende Nebelbilder.

Darstellung und Vorkommen des Ozons.

Da Houzeau beim Behandeln von Baryumperoxyd mit Schwefelsäure Ozon erhielt, so war es nicht unwahrscheinlich, dafs man bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf genanntes Peroxyd auch zu diesem Körper gelangen könnte. Brodie *) hat das Verhalten der Chlorwasserstoffsäure gegen Baryumperoxyd studirt und gefunden, dafs concentrirte Säure Chlor, eine verdünnte Wasserstoffperoxyd entbindet, und dafs bei einem gewissen Concentrationsgrad beide Reactionen gleichzeitig auftreten. Er glaubt, dafs hier eine bestimmte Gesetzmäfsigkeit vorläge und hat nach den Resultaten seiner Versuche für diese Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure eine Curve construirt.

Die hier auftretenden Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken :

*) Pogg. Ann. CXX, 321.

$$BaO^2 + 4\,HCl = BaCl^2 + 2\,H^2O + Cl^2$$
$$BaO^2 + Cl^2 = BaCl^2 + O^2$$
demnach $$3\,BaO^2 + 8\,HCl = 3\,BaCl^2 + 4\,H^2O + Cl^2 + O^2.$$

Ich liefs vollkommen trockene Chlorwasserstoffsäure auf Baryumperoxyd, welches sich in einer Kugelröhre befand, einwirken. Die Masse erhitzt sich stark und bildet auf der Oberfläche eine Kruste, welche die weitere Einwirkung hindert. Es wurde daher das Baryumperoxyd mit Sand gemengt in einem Kolben der Einwirkung des genannten Körpers unterworfen. In zwei Fällen wurde neben Sauerstoff und Chlor Ozon erhalten, an seinem Geruch vollkommen kenntlich. In diesen Fällen entwickelte die im Kolben zurückgebliebene Masse noch Tage lang diesen Geruch. In den meisten Fällen trat aber kein Ozon auf; dann war aber dem Sauerstoff und dem Chlor, höchst wahrscheinlich, unterchlorige Säure (?) beigemengt.

Was das Vorkommen des Ozons in der Luft betrifft, so mag dasselbe in Gewittern wohl auftreten, wie ja auch bekanntlich eine derartige Beobachtung von Schönbein vorliegt; dafs es sonst aber zeitweise vorkäme, halte ich für sehr unwahrscheinlich. Bei der Nachweisung genügt jedenfalls die Reaction auf Jodkaliumstärke nicht und nur die Einwirkung auf Silber wäre mafsgebend.

Ich hatte, wie schon S. 156 bemerkt wurde, in der im Jahre 1860 erschienenen Abhandlung die Meinung ausgesprochen, dafs, entgegengesetzt der von Clausius getragenen Ansicht, das Ozon ein aus 2 Atomen bestehender Sauerstoff wäre.

Seit dieser Zeit sind sehr werthvolle experimentelle Untersuchungen von Babo und Claus*) und von Soret**)

*) Diese Annalen Supplementbd. II, 265.

**) Bibliothèque Universelle et Revue Suisse, T. XVIII, Septbr. 1863 (vgl. diese Annalen CXXX, 95).

über das Ozon und besonders seine Dichte erschienen. Diese Forscher neigten sich mehr zu meiner Ansicht, dafs nämlich das Ozon ein dichterer Sauerstoff wäre, nur dafs Soret der Meinung ist, dafs ein Molecül aus 3 Atomen bestände und er auch defshalb den Körper „bioxyde d'oxygène" nennt.

Ueber diesen Punkt äufsert sich Clausius *) : „v. Babo schliefst sich einer früher von Weltzien ausgesprochenen Ansicht an, welche meiner Erklärung entgegengesetzt ist, indem sie dahin geht, dafs der gewöhnliche Sauerstoff aus einfachen Atomen und das Ozon aus zweiatomigen Molecülen bestehe, und er verspricht, seine Gründe dafür in einer späteren Abhandlung zu entwickeln."

Letzteres ist ein Irrthum, indem in meiner Abhandlung auch nicht ein Wort steht, welches so gedeutet werden könnte, und was die Gründe betrifft, so habe ich dieselben angegeben; sie sind : das reactive Verhalten des Ozons, besonders gegenüber dem Silber und seine Zersetzung durch die Wärme.

In der neuesten Zeit ist eine neue Arbeit von Soret **) über die Dichte des Ozons erschienen, in welcher er unter Anwendung der Absorptionsfähigkeit des Ozons durch Terpentin- und Zimmtöl zu dem Resultat gelangt, die Dichte betrage die anderthalbfache des Sauerstoffs, dann wäre die Formel des Ozons Θ^3. Dieselbe Zusammensetzung ertheilt ihm auch Odling ***), indem er sich auf die Beobachtungen von Andrews stützt. Jedenfalls scheint es jetzt ausgemacht, dafs das Ozon ein condensirterer Sauerstoff ist.

Carlsruhe, Februar 1866.

---

*) Pogg. Ann. CXXI, 262.

**) Compt. rend. LXI, 941 (vgl. S. 45 dieses Bandes der Ann.).

***) Manual of chemistry. London 1861. Part I, p. 94.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruk.

III) Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff;

von *A. Graf Grabowski.*

In dem kürzlich von Kolbe herausgegebenen Buch : „Das chemische Laboratorium in Marburg“ *), findet sich eine Notiz, dafs Frankland durch Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit Zinkäthyl eine Reihe kohlenstoffreicher Schwefelverbindungen erhalten hat, welche alle Eigenschaften der Mercaptane besitzen und deren Zusammensetzung durch die Formeln :

$$\left.\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ \quad H \end{matrix}\right\} S_2 \qquad \text{und} \qquad \left.\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right. \\ \quad H \end{matrix}\right\} S_2$$

auszudrücken seien.

Die Beobachtung von der eigenthümlichen Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff hatte inzwischen auch Herr Prof. Hlasiwetz schon im Winter 1863 gemacht und mich aufgefordert, das dabei entstehende Product zu untersuchen.

In seinem im Mai 1864 in der Wiener k. Academie gehaltenen Vortrage ist dann auch der hierauf bezüglichen Versuche gedacht **), deren bisher gewonnene Resultate ich hier mittheile und die nur darum nicht weiter ausgedehnt

*) Braunschweig bei Vieweg. 1865.

**) Almanach der Academie. 1865. S. 276.

wurden, weil Frankland's Untersuchung den Gegenstand möglicherweise schon erledigt haben konnte.

Man erkennt an der Farbenveränderung des Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Zinkäthyl, dafs diese beiden Verbindungen sofort auf einander reagiren.

Die Flüssigkeit wird durch alle Nuancen des Rothbraun hindurch zuletzt ganz undurchsichtig; bald fängt sie an sich zu erwärmen und überläfst man sie sich selbst, so stellt sich nun eine äufserst heftige Reaction ein, die von einem Kochen und einer Gasentwickelung begleitet ist und damit endigt, dafs eine harzartig aussehende, zerreibliche Masse von widerlichem Knoblauchgeruch sich bildet.

Man kann diese Reaction sehr mäfsigen, wenn man eine ätherische Lösung des Zinkäthyls anwendet; allein sie kann bei gehöriger Vorsicht auch ohne Aetherzusatz so geleitet werden, dafs man ohne Gefahr von Verlust des Productes sicher sein kann.

Man bringt in eine mit Kohlensäure gefüllte, etwa ein Meter lange, 15^{mm} weite, unten geschlossene Glasröhre zuerst das Zinkäthyl (25 bis 30 Grm.), und läfst, während man mit Eis abkühlt, fast das doppelte Volumen an Schwefelkohlenstoff nachfliefsen.

Diefs ist mehr, als das Verhältnifs gleicher Moleculargewichte verlangt, und es soll durch diesen Ueberschufs nur vermieden sein, dafs etwas Zinkäthyl unverbunden bleibt. Die Röhre wird hierauf lose mit einem Korke verschlossen.

Die braun gewordene Flüssigkeit geräth bald in ein gelindes Sieden, weiterhin in ein wallendes Kochen, welches man durch äufsere Abkühlung zu mäfsigen suchen mufs.

Ist die erste heftige Reaction vorüber, so läfst man die Röhre die Lufttemperatur annehmen, und hört auch bei dieser die Erscheinung, von welcher sie begleitet ist, auf, so erwärmt man das Gemisch durch warmes Wasser auf 50 bis 60 Grad.

Nachdem es bei dieser Temperatur eine Zeit lang erhalten worden ist, kann die Röhre zugeschmolzen und zur Vollendung der Einwirkung in ein Bad mit siedendem Wasser gebracht werden.

Meist schon nach einer Stunde findet man, dafs der Röhreninhalt gröfstentheils fest geworden ist und nur der überschüssig hinzugebrachte Schwefelkohlenstoff ihn noch durchnäfst.

Die abgekühlte Röhre wird dann vor der Lampe geöffnet. Es tritt ein Gas aus, welches brennbar ist, und aufser etwas Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und atmosphärischer Luft, Schwefelkohlenstoffdampf und Elaylgas enthält, welches letztere seine Entstehung vielleicht nur einer Spur Feuchtigkeit verdankt.

Man stellt die oben abgesprengte Röhre neuerdings in das Wasserbad und verjagt den Schwefelkohlenstoff.

Nunmehr läfst sich die feste, braune, glänzend bröckliche Masse, welche sich gebildet hat, herausschütten und wägen.

Bei zwei Versuchen liefs das Gewicht derselben schliefsen, dafs die Reaction nach der Gleichung

$$ЄS_2 + (Є_2H_5)_2Zn = Є_5H_{10}S_2Zn$$

statthatte.

Der Verlust betrug ungefähr 2 pC.

Die Zusammensetzung dieser Zinkverbindung schien diese Deutung des Vorganges gleichfalls zu bestätigen, wenn man zugiebt, dafs die Zahlen nur annähernd sein können, da es nicht möglich ist, die Verbindung durch Lösungsmittel zu reinigen oder in eine krystallisirte Form zu bringen.

0,528 Grm. Substanz gaben 0,5351 Kohlensäure und 0,219 Wasser.

0,5281 Grm. Substanz gaben 1,2001 schwefelsauren Baryt *).

---

*) Die Schwefelbestimmungen wurden durch Glühen mit einem Gemisch von 8 Theilen kohlensaurem Natron und 1 Theil chlor-

0,5185 Grm. Substanz gaben 0,2211 Zinkoxyd.

	$C_5H_{10}S_2Zn$	
	berechnet	gefunden
C	30,1	27,6
H	5,0	4,6
S	32,2	31,2
Zn	32,7	34,6.

Die Analysen einer Verbindung von dritter und vierter Bereitung gaben jedoch von denen der vorigen sehr abweichende Zahlen :

C	20,7	20,0	19,9
H	4,1	4,1	3,8
S	25,8	27,9	25,9
Zn	41,7	42,2	—

die aber wohl durch eine der Bereitung nach nicht zu umgehende Beimischung von Zinkoxyd erklärt werden können.

Diese Zinkverbindungen sind unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol und Aether; sie lösen sich kaum in Kalilauge und Ammoniak und werden von Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt.

Bei der trockenen Destillation erhält man ein flüssiges, im rohen Zustande stark gefärbtes, penetrant nach Knoblauch riechendes Oel, während ein durch Kohle geschwärzter Rückstand von Schwefelzink in der Retorte bleibt.

Mit Salzsäure zersetzt scheidet sich ein Oel von demselben Geruch aus, welches so wie das vorige weiter untersucht wurde.

Die Zersetzung mit Salzsäure mufs durch Wärme unterstützt werden; sie ist auch dann noch wegen des Zusammen-

---

saurem Kali ausgeführt. Die sonst so treffliche Carius'sche Methode gab, trotzdem genau die gegebene Vorschrift (diese Annalen CXVI, 14) befolgt wurde, um mehrere Procente geringere Zahlen.

ballens der erweichten Verbindung schwierig vollständig zu bewerkstelligen. Das abgeschiedene gelbgefärbte Oel wurde zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Die ersten Partieen des beim Rectificiren Uebergehenden sind farblos, die späteren gelblich, die letzten ganz goldgelb gefärbt.

Ganz eben so verhält sich das durch trockene Destillation gewonnene Oel.

Der unbeständige Siedepunkt, der von 80 bis 180° stieg, so wie die Analysen verschiedener Fractionen des Destillats zeigten, dafs man es hier mit einem Gemenge zu thun hat, dessen Hauptbestandtheil jedoch die Verbindung $G_5H_{10}S$ ist, welche vornehmlich in der zwischen 130 bis 150° abdestillirenden Partie gefunden wurde.

I. 0,4038 Grm. Substanz gaben 0,8661 Kohhensäure und 0,3634 Wasser.

II. 0,3886 Grm. Substanz gaben 0,8363 Kohlensäure und 0,3532 Wasser.

III. 0,3902 Grm. Substanz gaben 0,8241 Kohlensäure und 0,3442 Wasser.

IV. 0,3832 Grm. Substanz gaben 0,8079 Kohlensäure und 0,3518 Wasser.

V. 0,3872 Grm. Substanz gaben 0,8974 schwefelsauren Baryt.

VI. 0,305 Grm. Substanz gaben 0,7134 schwefelsauren Baryt.

	$G_5H_{10}S$ berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.
C	58,8	58,5	58,7	57,6	57,5
H	9,8	10,0	10,1	9,8	10,2
S	31,4	31,8	32,1	—	—

I und II waren durch Zersetzung der Zinkverbindung mit Salzsäure, III und IV durch trockene Destillation derselben erhalten.

Die Dampfdichte von I und II, nach Dumas bestimmt, ergab sich zu 3,17, für III und IV zu 3,24; berechnet ist 3,53.

Die Partien von niedrigerem Siedepunkt gaben kleinere Gehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff und einen höheren Betrag an Schwefel.

Ich mufs es dahingestellt sein lassen, ob diese Differenzen von einer Beimischung der Verbindung C_8H_8S herrühren, welche sich nach den Notizen von Kolbe über Frankland's Untersuchung gleichzeitig bilden soll, die durch Destillation zu isoliren mir übrigens nicht gelang.

Einfacher scheint es mir für die niedrigeren Zahlen, die ich gefunden habe, anzunehmen, die analysirten Partieen enthielten noch Schwefelwasserstoff aufgelöst und es wären etwa folgende Gemische gewesen :

	$4(C_5H_{10}S) + H_2S$			$2(C_5H_{10}S) + H_2S$		
	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden	
C	54,3	55,6	C	50,4	50,9	51,0
H	9,5	9,3	H	9,2	9,7	9,9
S	36,2	34,5	S	40,4	41,1	40,5.

Für die Formel $C_5H_{10}S$ sprechen ferner zwei krystallisirte Verbindungen, die aus dem gereinigten Oel erhalten wurden.

Quecksilberverbindung. — Sie wurde durch Vermischen warmer alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und Oel erhalten. Es fiel ein weifser flockiger Niederschlag, und die davon schnell abfiltrirte Flüssigkeit gab, in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, eine Ausscheidung schön irisirender Blättchen, die mit kaltem Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurden.

Sie sind dann von silberartigem Glanz und schwachem Lauchgeruch.

I. 0,373 Grm. Substanz gaben 0,1245 Kohlensäure und 0,067 Wasser.

II. 0,4758 Grm. Substanz gaben 0,3124 Quecksilber und 0,2289 Chlorsilber.

III. 0,5442 Grm. Substanz gaben 0,4362 schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_5H_{10}S . HgCl_2 . HgS$.

	berechnet	gefunden
C	9,9	9,1
H	1,7	2,0
Hg	66,2	65,7
Cl	11,6	11,9
S	10,6	11,0.

Der amorphe Theil der Verbindung, der abfiltrirt wurde, enthielt 66,3 pC. Hg, 11,6 pC. Cl, 12,2 pC. S und scheint demnach dieselbe Zusammensetzung zu haben, wie der krystallisirte.

Silberverbindung. — Warme alkoholische Lösungen von Silbernitrat nnd dem Oel gaben beim Vermischen einen gelben Niederschlag, dessen Menge von der Concentration der Flüssigkeiten abhängt. Sind diese verdünnt, so ist seine Menge gering und der gröfste Theil der Verbindung befindet sich in der filtrirten Flüssigkeit, aus der er beim gelinden Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade in Form einer flockigen, gelben, unter dem Mikroscop aus feinen Nadeln bestehenden Ausscheidung herausfällt. Die davon getrennten weingeistigen Mutterlaugen schwärzen sich bei weiterem Eindampfen unter Bildung von Schwefelsilber.

Die krystallisirte Verbindung wurde mit kaltem Weingeist gewaschen und im Vacuo getrocknet. Ein besonderer Versuch zeigte, dafs sie keinen Schwefel enthielt. Für die übrigen Bestandtheile wurden Zahlen gefunden, die zu der Formel $C_5H_{10}O + Ag_2O + NAgO_3$ führen.

I. 0,426 Grm. Substanz gaben 0,1902 Kohlensäure, 0,0767 Wasser und 0,2735 Silber.

II. 0,4293 Grm. Substanz gaben 11,7 CC. Stickstoff bei 710,6^{mm} Barometerstand und 9° C.

	berechnet	gefunden
C	12,3	12,2
H	2,0	2,0
N	2,9	3,1
Ag	64,4	64,2.

Der als Niederschlag erhaltene amorphe Theil der Silberverbindung enthielt 63 pC. Silber, also eine dem Silbergehalt des krystallinischen Salzes ziemlich nahe kommende Menge.

Das hier mitgetheilte Resultat weicht von dem, was Frankland bisher erhalten hat, darin ab, dafs für das Hauptproduct der Einwirkung von Zinkäthyl auf Schwefelkohlenstoff die Formel $C_5H_{10}S$ gefunden wurde, während dasselbe nach Frankland $C_5H_{12}S$ wäre. Für dieses giebt er die Zusammensetzung :

$$C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}S;$$

das ist die Formel eines Methylmercaptans, dessen intraradicaler Wasserstoff zum Theil durch Aethyl ersetzt ist.

Die Formel $C_5H_{10}S$ dagegen, welche ich gefunden habe, scheint, wenn der Vorgang so verläuft : $CS_2 + (C_2H_5)_2Zn = C_5H_{10}S \,.\, ZnS$

$$C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S \quad \text{oder} \quad \overset{IV}{C}\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\S\end{matrix}\right.$$

zu sein.

Wenn der Vorgang nach Frankland's Auffassung des Products verliefe, so müfste er in der Gleichung :

$$CS_2 + 2\,(C_4H_{10}Zn) = C_5H_{12}S_2Zn_2 + 2\,(C_2H_4)$$

seinen Ausdruck finden.

Dieselbe würde verlangen, dafs ein Molecul Zinkäthyl, unter Abgabe von Aethylen, ganz zersetzt würde, und die Menge dieses Gases, die austritt, müfste demnach sehr beträchtlich sein.

Das ist sie inzwischen, wie ein directer Versuch, bei welchem das entwickelte Gas gemessen wurde, beweist, nicht. Von 6,3 Grm. mit dem Doppelten seines Volums Schwefelkohlenstoff der Reaction unterworfenen Zinkäthyls konnten nur

etwa 400 CC. Gas unter Quecksilber aufgefangen werden, welches kaum zur Hälfte aus Aethylen bestand.

Man erinnert sich, dafs Rieth und Beilstein mittelst des Chloroforms und Zinkäthyls zum Amylen gelangt sind *); Chloroform und Schwefelkohlenstoff aber gehören demselben mechanischen Typus an, und es wäre daher nicht auffallend, wenn sich der Kohlenstoff der beiden Verbindungen in derselben Weise mit Aethyl verbände und das gleiche Radical $ЄC_5H_{10}$ lieferte, welches das des Amylens und zweiatomig wäre.

Inzwischen macht die Untersuchung Husemann's über das Aethylensulfür, $ЄC_2H_4S$, und das Propylensulfür, $ЄC_3H_6S$ **), welcher zufolge diese beiden Körper krystallisirte Verbindungen sind, es wahrscheinlich, dafs auch ein Amylensulfür, $ЄC_5H_{10}S$, in seinen physikalischen Eigenschaften sich diesen anschliefsen würde, und dafs die erhaltene Verbindung nur isomer mit demselben ist.

Schliefslich sei nur noch bemerkt, dafs auch Zinkmethyl und Schwefelkohlenstoff sich in ähnlicher Weise vereinigen; das Product wurde jedoch in zu einer Untersuchung unzureichender Menge erhalten.

Sehr energisch ferner ist die Einwirkung des Zinkäthyls auf Senföl. Es bildet sich eine der mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen sehr ähnliche braune amorphe Zinkverbindung, die jedoch der Zersetzung und Isolirung des an das Schwefelzink gebundenen organischen Antheils grofse Schwierigkeiten entgegensetzt.

Die Analyse derselben führte vorläufig zu keiner annehmbaren Formel.

---

*) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1863, S. 195.

**) Diese Annalen CXXVI, 269; vgl. auch Crafts' Abhandlung im Bd. CXXIV, S. 110.

Es hatte sich nach den vorliegenden Thatsachen endlich vermuthen lassen können, dafs die Einwirkung des Zinkäthyls auf das Phenylmercaptan nach dem Schema :

$$\Theta_4H_{10}Zn + \underbrace{\Theta_6H_6S}_{\text{Phenylmercaptan}} = \Theta_{10}H_{16} . ZnS$$

verläuft. Könnte sich so die Verbindung $\Theta_{10}H_{16} . ZnS$ bilden, so wäre weiter anzunehmen gewesen, dafs man aus ihr durch Behandlung mit Säuren den dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff $\Theta_{10}H_{16}$ hätte isoliren können.

Allein der Versuch zeigte, dafs unter diesen Verhältnissen das Zinkäthyl zersetzt und unter Entwickelung von gasförmigen Producten nur die Zinkverbindung des Phenylmercaptans gebildet wird.

IV) Methode und Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte;

von *Demselben.*

Die Gay-Lussac'sche Methode der Dampfdichtebestimmung für höhere Temperaturen anwendbar zu machen, ist wohl von Natanson *) versucht worden, allein die vorgeschlagene Modification hat wohl wegen einigen Unbequemlichkeiten in der Ausführung des Versuchs in der Praxis wenig Eingang gefunden. Ich glaube, dafs der von mir construirte Apparat als zweckentsprechender anerkannt werden dürfte, da derselbe nicht nur die Dampfdichtebestimmungen für alle Temperaturen bis zum Siedepunkte des

---

*) Diese Annalen XCVIII, 301.

Quecksilbers auszuführen gestattet, sondern auch das ganze Verfahren vereinfacht und von vielen Fehlerquellen entweder gänzlich befreit, oder doch dieselben innerhalb enger Grenzen hält.

Da das specifische Gewicht der Dämpfe ihr Gewichtsverhältnifs zur Luft bei gleichen Volumen ausdrückt, so dürfte dasselbe am Einfachsten und Genauesten dadurch erhalten werden, dafs ein Volumen des zu untersuchenden Dampfes *direct* unter möglichst gleichen Verhältnissen der Temperatur und des Druckes mit einem Volumen Luft verglichen wird.

Kennt man das Gewicht P eines Volums Luft V und eben so ein Gewicht P' eines Körpers, dessen Dampf unter denselben Verhältnissen das Volum V' einnimmt, so wird das specifische Gewicht

$$s = \frac{P' . V}{P . V'}$$

sein. Stehen sie dabei nicht unter demselben Drucke, nämlich V unter dem Drucke H und V' unter dem Drucke H', so wird

$$s = \frac{P' . V . H}{P . V' . H'}$$

sein.

Der zu beschreibende Apparat erlaubt nun, auf eine bequeme und einfache Weise bei jeder Untersuchung des specifischen Gewichts diese Werthe für niedere und höhere Temperaturen festzustellen, und macht aus dieser sowohl in der Ausführung selbst, als auch in der Berechnung des Resultats bisher ziemlich umständlichen Bestimmung ein verhältnifsmäfsig leichtes und wenig Zeit einnehmendes Experiment.

Nimmt man in Erwägung, dafs die Gay-Lussac'sche Methode mit demselben Quantum Substanz eine ganze Reihe von Beobachtungen, also Dampfdichtebestimmungen bei ver-

schiedenen Temperaturen zu machen gestattet, und dafs ferner auch nicht ganz reine Substanzen verhältnifsmäfsig doch ein genaueres Resultat als bei der Dumas'schen Methode geben müssen, so dürfte eine Vereinfachung des Verfahrens, so wie die Ausdehnung desselben auf höhere Temperaturen nicht ohne Nutzen sein.

Ein Blick auf die beigegebene Zeichnung (Tafel II) läfst die Construction des Apparats leicht erkennen. Die beiden Röhren (Fig. 4 Vorder- und Fig. 5 Seitenansicht), deren jede auf der inneren Seite eine Volums-, auf der äufseren eine Längstheilung nach Millimetern besitzt, werden von einem Halter getragen, in dem aus Eisenblech gefertigten Ofen (Fig. 1) durch Gas, welches aus einem auf einem Stiel verschiebbaren Brenner (Fig. 10) strömt, erhitzt. (Er hat die Einrichtung gewöhnlicher Bunsen'scher Brenner, die auf einem halbringförmigen Rohr *v* aufgesetzt sind. Je zwei der oben etwas umgebogenen Kamine sind zusammengekoppelt. In der Zeichnung sind die letzten zwei abgenommen und in Fig. 11 vergröfsert dargestellt.) Der Ofen ist also eine Art Luftbad. Fig. 3 zeigt ihn im Durchschnitt. Der Raum *o* zwischen den Wänden *aa* ist mit Asche ausgefüllt. Die vordere Beobachtungsspalte ist mit einem Glasstreifen verschlossen; in der hinteren kann der Brenner auf und ab bewegt werden, wie Fig. 3 zeigt.

Die innere Wand *b* des Ofens, innerhalb deren sich die Röhren befinden, ist, um das Ablesen zu erleichtern, mit Kalk ausgeweifst. Der Boden des Ofens (Fig. 2) hat einige Ausschnitte *c*, *c*, *c*, *c*, für den Luftwechsel. Das Ganze ruht auf einem festen eisernen Dreifufse *e*.

Was die Gröfsenverhältnisse anbetrifft, zeigen Fig. 1 bis 5, 10 und 11 den Ofen, die Röhren und den Brenner in $^1/_5$ der natürlichen Gröfse; der Ofen hat eine Höhe von 50 CM. bei 18 CM. für den äufseren Durchschnitt und 7 CM. für

den des Luftbades *v*. Die Röhren *f* und *g* sind *ganz gleich weit* im Durchmesser von etwa 1,8 CM., bei einer Länge von 50 CM. für *f* und 49 CM. für *g* zu nehmen. Fig. 6 bis 9 stellen in natürlicher Gröfse im Profil und Grundrisse den seiner Bestimmung entsprechend geformten Eisenblock *i*, die beiden Spangen *l*, *l* und den diese drei Stücke verbindenden, 75 CM. langen viereckigen Eisenstab *k* dar.

Die längere für die Luft bestimmte Röhre *f* wird auf gewöhnliche Weise mit Quecksilber gefüllt und in die Schale *s*, in die man zuvor etwa 6 CM. hoch Quecksilber gegossen hat, aufgestellt. Möglichst luftfrei wird nun die kürzere, für die Substanz bestimmte Röhre *g*, bis auf etwa 1 CM. mit Quecksilber gefüllt, das die gewogene Substanz enthaltende Glaskügelchen *) hineingelegt und ein fester, durchbohrter Kork *h* daraufgesteckt.

Derselbe ist, was seine Dimensionen anbetrifft, so genommen, dafs durch den herausstehenden Theil desselben die Länge der beiden Röhren, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, ausgeglichen wird. Beim Hineindrücken des Korks wird das Substanzkügelchen in das Quecksilber luftfrei getaucht und steigt beim Aufstellen der Röhre in deren oberen Theil **). Sie wird nun in die Schale gesetzt und mit Quecksilber abgesperrt.

---

*) Bei der angegebenen Dimension der Röhren sind je nach der Flüchtigkeit der Substanz und je nach der Temperatur, bis zu der man gehen will, 30 bis 100 Milligrammen Substanzgewicht zu nehmen. Die Glaskügelchen selbst werden zweckmäfsig an beiden Enden mit Röhrchen versehen geblasen; letztere vor der Spirituslampe dicht neben dem Kügelchen zu Haarröhrchen ausgezogen, gewogen, mit der flüssigen Substanz mittelst Hinaufsaugens gefüllt und vor der Gasblaselampe die Haarröhrchen kurz abgeschmolzen; die abgeschmolzenen Röhrchen, aus denen zuvor die verbliebene Substanz verjagt, sammt dem gefüllten Kügelchen zurückgewogen.

**) Die Substanzröhre, bei der es darauf ankommt, sie ganz luftfrei

Jetzt wird der Eisenstab *k*, an dem man die beiden Doppelspangen *l*, *l* möglichst hoch geschoben, mit der unteren Spitze in ein in der Mitte der Schale *s* sich befindendes Grübchen eingesetzt, die beiden Röhren auf den Block *i* in die für sie bestimmten Vertiefungen *m*, *m* gebracht, die beiden Spangen auf sie geschoben und die eine ziemlich unten, die andere oben mit dem Schräubchen an den Stab befestigt, wodurch die Röhren einen vollständig festen und sicheren Stand erhalten.

An das obere Spangenschräubchen hängt man ein möglichst kurzes Thermometer, wenn man nicht weit über 300° C. zu erhitzen gedenkt, und ungefähr wissen will, bei welcher Temperatur die Dampfdichtebestimmung gemacht worden *). Sonst leistet die Luftröhre zugleich den Dienst eines Luftthermometers.

Nachdem der Dreifufs *e* so gestellt worden, dafs die Schale *s* sammt dem die Röhren tragenden Gestell in dessen Mitte zu stehen kommt, wird der Ofen darüber geschoben, so dafs der Eisenstab *k* mit seiner Spitze durch die dazu

---

mit Quecksilber zu füllen, so wie es hier angegeben ist, vor dem Umkehren in das Sperrquecksilber mit einem durchbohrten Korke, statt wie gewöhnlich mit dem Finger zu verschliefsen, ist ein Kunstgriff, durch den man den beabsichtigten Zweck am Leichtesten erreicht.

*) Will man die Temperatur genauer bestimmen, so steckt man in jede Röhre ein kurzes, von 100° C. anfangendes, von 5° zu 5° getheiltes, dem Volum nach bekanntes Thermometer, das mittelst einer Spange, an die eine Feder genietet ist, in dem oberen Theile der Röhre festgehalten wird. Indem ich in jede Röhre mehrere Thermometer in verschiedenen Höhen so befestigt habe, habe ich mich überzeugen können, dafs in gleichen Höhen eine ganz gleiche Temperatur in den Röhren (die man, um sie gleichmäfsig zu erhitzen, während des Versuchs mittelst des Stiels ihres Halters öfters dreht) erzielt wird, während in verschiedenen Höhen merkliche Differenzen sich beobachten liefsen. Eine solche Temperaturdifferenz in verschiedenen Höhen kann aber auf die Richtigkeit der Methode von keinem Einflufs sein.

bestimmte Oeffnung *u* heraustritt und ersterer auf den Dreifufs *e* zu ruhen kommt. Die Schale *s* wird nun sammt den Röhren, wenn es nothwendig ist, mittelst untergelegter Brettchen um so viel höher gestellt, als das obere Knie des Eisenstabs *k* es erlaubt; zugleich werden durch Verschieben der Schale die Röhren in eine vollständig senkrechte Lage gebracht.

Der Gasbrenner, der zuvor in den Ofen so gesteckt worden, dafs sein Stiel aus der hinteren Spalte hervorragt (Fig. 3), wird auf seinen Halter gesetzt und so hoch festgeschraubt, dafs seine Flamme etwa 5 CM. unterhalb der Röhren den Ofen bespült. Um letztern vor der Abkühlung mehr zu schützen, wird eine durchlöcherte Blechplatte heraufgelegt, so wie auch der Schieber *d*, so viel der Stiel des Brenners es erlaubt, heruntergelassen.

Man stellt sich jetzt vor die Beobachtungsspalte und dreht mit der Hand ab und zu den die Röhren tragenden Eisenstab, damit sie gleichmäfsig erhitzt werden. Um bequem mit der Hand hineinlangen zu können, mufs ein Zwischenraum von etwa 6 CM. zwischen dem Oberrand der Schale und dem Ring des Dreifufses gelassen werden.

Bald sieht man das Glaskügelchen platzen und die Dämpfe der Substanz die Quecksilbersäule herunterdrücken. In dem Mafse, als man mit dem Gasbrenner tiefer rückt, wobei jedoch die Flamme stets unter dem Niveau des Quecksilbers das Luftbad *b* bespülen mufs, nehmen die Dämpfe ein gröfseres Volum ein. Hat die Substanz bereits vollständig die Dampfform angenommen, so fängt man an die Luft in die für sie bestimmte Röhre *f* hineinzulassen, was ganz leicht mittelst des Fig. 12 in der Hälfte der natürlichen Gröfse dargestellten kleinen Apparats ausführbar ist.

r ist ein etwa 1,5 CM. weites und 4 CM. langes Caoutchoucrohr, das an beiden Enden mit gutschliefsenden Korken

versehen ist, in die ihrerseits von der einen Seite ein enges, in eine umgebogene Spitze ausgezogenes Glasröhrchen *p*, von der anderen ein eben solches, kürzeres, gerades *q*, auf das ein Caoutchoucröhrchen *t* genau pafst, stecken.

Fährt man mit der Glasröhre *p* von unten in die Luftröhre und drückt mit der einen Hand das Caoutchoucrohr *r* zusammen, während man mit der anderen das Caoutchoucrohr *t* fest zusammenprefst, so wird die in der Röhre *r* enthaltene Luft in die Luftröhre übergeführt. Hört der Druck auf die beiden Caoutchoucröhren auf, so tritt äufsere Luft in sie hinein, die man wieder in die Luftröhre hineinprefst, was man so lange wiederholt, bis das Luftvolum möglichst gleich dem Dampfvolum ist *). Dieses ist leicht zu erzielen, da man es in seiner Gewalt hat, nicht über ein Zehntel CC. Luft auf einmal hineinzulassen **).

Man kann nun anfangen die Volumverhältnisse der Substanzdämpfe und der Luft zu notiren.

Da man möglichst gleichzeitig beide Volumina zu bestimmen hat, so mufs man beide Röhren so stellen, dafs die Volumscalen nebeneinander zu stehen kommen, so wie vor jeder Ablesung die Röhren nebst ihrem Gestell einigemale herumgedreht werden müssen, um die Gleichmäfsigkeit der Temperatur in beiden zu sichern.

Nach jeder Volumsnotirung wird auch die Quecksilbersäule, unter deren Drucke sie stehen, bestimmt, indem an

---

*) Es wird weiter gezeigt werden, dafs die Dampfdichtebestimmungen, je genauer dieses erzielt, desto correcter werden.

**) Will man getrockneter Luft sich bedienen, so verbindet man die Caoutchoucröhre *t* mit einem Gasometer, der dieselbe enthält. Zweckmäfsig würde auch der Hlasiwetz'sche Apparat zum Ueberführen bestimmter Gasvolumina (diese Annalen XCVII, 241) gebraucht werden können.

der Millimeterscala die Höhe der Säule über dem Niveau in der Schale abgelesen und vermerkt wird.

Unter Vergröfserung oder Verminderung der Temperatur mittelst Regulirung der Gasflamme wird eine Reihe Volumnotirungen gemacht und nach dem Auslöschen der Flamme der herrschende Barometerstand verzeichnet.

Man besitzt nun alle zur Bestimmung des specifischen Gewichts nothwendige Daten, aufser dem des Gewichts der verwendeten Luft, welches man erst, nachdem dieselbe die Umgebungstemperatur angenommen, berechnet.

Um die Abkühlung zu beschleunigen, wird der Ofen abgenommen; die Röhren werden mittelst einer Klemme in ihrer senkrechten Lage erhalten.

Hat die zum Versuch verwendete Luft und das absperrende Quecksilber die Umgebungstemperatur angenommen, so wird das Volum der Luft, die Höhe der Quecksilbersäule über dem Niveau in der Schale, so wie der herrschende Barometerstand, falls derselbe sich verändert haben sollte, notirt und die Dampfdichte folgender Weise berechnet *).

Wir hatten :

$$S = \frac{P'.V.H}{P.V'.H'}.$$

*) Nach dem Erkalten der Substanzröhre kann man sehen, ob das Quecksilber ganz luftfrei war, und den durch die Luftblase entstehenden Fehler, der nur, wenn sehr wenig Substanz zum Versuch genommen worden, von Belang sein dürfte, corrigiren, indem man das Volum der Luftblase bei der beobachteten Temperatur vom Dampfvolum abzieht. Hat die Substanz eine höhere Temperatur ohne Zersetzung nicht ertragen, so könnten die Zersetzungsproducte, falls sie sich beim Sinken der Temperatur nicht wieder vereiniget hätten, nach dem Erkalten gemessen und untersucht werden. Nähme man Röhren von über 760 MM. Länge, so würde man, wie Wanklyn jüngst vorgeschlagen (Centralblatt 1865, S. 918) Dampfdichtebestimmungen bei sehr vermindertem Drucke auszuführen im Stande sein.

Von diesen sechs Gröfsen werden P', V und V' direct bestimmt. Um P (Gewicht der verwendeten Luft) zu finden, läfst man die abgesperrte Luft, wie oben angegeben, die Umgebungstemperatur annehmen, bestimmt ihre Temperatur und den Druck, unter dem sie steht (letzteres, indem man die auf 0^0 reducirte Quecksilbersäule, unter der sie steht, von dem auf 0^0 reducirten herrschenden Barometerstande abzieht), und berechnet das Gewicht eines CC. Luft unter diesen Verhältnissen *); multiplicirt man diesen Ausdruck mit der gemessenen Anzahl CC., so erhält man P.

Die Gröfsen H und H' endlich erhält man durch Subtraction der Quecksilbersäulen h und h', unter deren Drucke die Luft und die untersuchte Substanz bei jeder Notirung gestanden und die man unmittelbar an der Millimeterscala einer jeden Röhre abgelesen, von dem herrschenden Barometerstande.

Da es nun auf das Verhältnifs $\frac{h}{h'}$ ankommt, so müfste, wenn der Unterschied zwischen den beiden Säulen grofs

*) 1 CC. Luft $= \frac{1{,}293187 \,.\, (B_0 - H_0)}{760 \,.\, (1 + 0{,}003665 \,.\, t^0)}$ Milligramme. Die folgende Tabelle enthält für die Temperaturen von 10 bis 25° C. den Werth $\frac{1{,}293187}{760 \,.\, (1 + 0{,}003665 \,.\, t^0)}$, wodurch die Rechnung wesentlich vereinfacht wird, indem der der Temperatur entsprechende Werth aus der Tabelle nur mit $B_0 - H_0$ zu multipliciren ist, um das Gewicht eines CC. Luft unter diesen Verhältnissen der Temperatur und des Druckes, unter denen er gemessen, zu erhalten.

t^0	Coëfficient	t^0	Coëfficient	t^0	Coëfficient	t^0	Coëfficient
10	0,001641	14	0,001619	18	0,001596	22	0,001575
11	0,001636	15	0,001613	19	0,001591	23	0,001569
12	0,001630	16	0,001607	20	0,001585	24	0,001564
13	0,001624	17	0,001602	21	0,001580	25	0,001559

wäre, eine Correctur wegen des Temperaturunterschiedes des Quecksilbers, jedoch nicht für die ganzen Säulen, sondern nur für den Theil $h - h'$ (wenn $h > h'$) angebracht werden. Da man es aber vollständig in seiner Gewalt hat, h und h' während des Experiments sehr nahe gleichzustellen, und, wenn der Höhenunterschied der beiden Quecksilbersäulen 10 MM. beträgt, bei der Berechnung der Dampfdichte die Vernachlässigung der Correctur für den Temperaturunterschied dieser Säulen auch bei höheren Temperaturen wegen der Kleinheit des Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers einen Fehler von nur etwa $^1/_{1000}$ im Schlufsresultate ausmacht, so dürfte derselbe wohl unberücksichtigt gelassen werden.

Man hat also nur die direct abgelesenen Quecksilbersäulen h und h' vom corrigirten oder nicht corrigirten herrschenden Barometerstande (B) abzuziehen und erhält:

$$B - h = H \text{ und } B - h' = H' \text{ *)}.$$

Hat man die Quecksilbersäulen h und h' *ganz gleich* hergestellt, so ist auch $H = H'$ und, insofern die beiden Röhren gleich weit sind, auch $V = V'$, mithin $\frac{V.H}{V'.H'} = 1$; folglich, da $S = \frac{P'}{P} \cdot \frac{V.H}{V'.H'}$ ist, in diesem Fall $S = \frac{P'}{P}$ und es mufs diese Dampfdichtebestimmung, wenn man richtig die Substanz gewogen und die Volumina abgelesen, *ganz genau* ausfallen. Gelingt es auch nicht immer das die vollkommene

---

*) Da der Ausdruck $\frac{P'}{P}$ für alle Notirungen derselbe bleibt und nur $\frac{V.H.}{V'.H'}$ für jede wechselt, so verwendet man zweckmäfsig die Zeit, während welcher die Substanzröhre die Umgebungstemperatur annimmt, um letzteren Werth für jede Notirung auszurechnen, der dann mit dem Werthe $\frac{P'}{P}$ zu multipliciren ist.

Genauigkeit bedingende Verhältnifs herzustellen, so hat man es jedenfalls in seiner Gewalt, den Fehler in sehr engen Grenzen zu halten.

Wie man wohl am Uebersichtlichsten und Zweckmäfsigsten die Notirungen aufschreiben und zusammenstellen dürfte, ist aus folgendem Beispiel ersichtlich.

Dampfdichtebestimmungen des Xylylalkohols.

Substanzgewicht P' = 36,2 Milligramme.

Auf 0' corrigirter Barometerstand B = 710,0 MM.

Notirungstabelle.

T^0	Luftröhre			Substanzröhre			$\frac{V.H.}{V'.H'}$	$\times \frac{P'}{P}$	$= S$
	v	h	$\underbrace{H}_{B-h}$	v'	h'	$\underbrace{H'}_{B-h'}$			
220	26,0	356	354	25,7	357	353	1,015	4,151	4,213
230	26,3	355	355	26,1	356	354	1,011	4,151	4,197
240	26,7	353	357	26,4	354	356	1,014	4,151	4,209
250	27,2	351	359	26,9	352	358	1,014	4,151	4,209
260	27,6	350	360	27,3	351	359	1,014	4,151	4,209
270	28,0	348	362	27,7	349	361	1,014	4,151	4,209
280	28,5	346	364	28,2	348	362	1,016	4,151	4,217
290	28,8	345	365	28,6	346	364	1,010	4,151	4,193
280	28,4	346	364	28,2	348	362	1,013	4,151	4,205
270	28,0	348	362	27,8	349	361	1,010	4,151	4,193
260	27,7	349	361	27,3	351	359	1,020	4,151	4,234
250	27,2	351	359	26,8	353	357	1,021	4,151	4,238

Erkaltetes Luftvolum 17,1 CC. bei 17° C. und 391,6 MM. auf 0° reducirtem Quecksilberstand in der Röhre.

Barometerstand	710,0 MM.
Quecksilberstand in der Röhre .	391,6 MM.
Druck	318,4 MM.

Gewicht eines CC. Luft für diesen Druck und 17° C. = 0,510 Milligramme.

Gewicht der Luft : P = 17,1 $\times$ 0,510 = 8,271 Milligramme, hieraus $\frac{P'}{P}$ = 4,151.

Gefundenes specifisches Gewicht im Mittel von 12 Notirungen : 4,211.

Theoretisches specifisches Gewicht : 4,215.

Es mögen hier noch die Resultate mehrerer mit dem beschriebenen Apparat ausgeführter Dampfdichtebestimmungen folgen :

1) Phenylalkohol; gefunden : 3,202, 3,226, 3,237, 3,228, 3,241, 3,239, 3,236, 3,233, 3,231. Im Mittel : 3,230.

Theoretisches specifisches Gewicht : 3,248.

2) Benzol; gefunden : 2,672, 2,675, 2,672, 2,683, 2,690, 2,689, 2,678, 2,675. Im Mittel : 2,679.

Theoretisches specifisches Gewicht : 2,695.

3) Benzaldehyd; gefunden : 3,653, 3,649, 3,654, 3,660, 3,657, 3,659, 3,655, 3,655, 3,658, 3,657. Im Mittel : 3,656.

Theoretisches specifisches Gewicht : 3,662.

Selbstverständlich kann diese Methode nur für die Dampfdichtebestimmungen solcher Substanzen gebraucht werden, die durch Quecksilber nicht zersetzt werden.

Die Dumas'sche Methode, die für diese Körper ausschliefslich dienen mufs, dürfte von mehreren Correcturen und den damit verbundenen umständlichen Berechnungen dadurch befreit werden können, dafs man den mit trockener Luft gefüllten Ballon im Oelbade auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, zuschmilzt, nach der Erkaltung wiegt, und dasselbe mit dem mit Dampf gefüllten Ballon thut.

Kennt man die Capacität des Ballons und daraus sein luftleeres Gewicht (G_0) und zieht dieses von dem Gewichte des mit Luft gefüllten Ballons (G) und von dem des mit Dampf gefüllten (G') ab, so erhält man, in der Voraussetzung, dafs der Barometerstand sich während des Versuchs nicht wesentlich verändert hat, das specifische Gewicht der untersuchten Substanz aus der einfachen Gleichung :

$$S = \frac{G' - G_0}{G - G_0}.$$

V) Kleinere Mittheilungen.

1) Ueber das Aloïsol;

von *Otto Rembold.*

Mit diesem Namen belegte Robiquet das Product der Destillation der Aloë mit Aetzkalk, „eine nach Kartoffelfuselöl und Bittermandelöl riechende, farblose, an der Luft gelb und braun werdende Flüssigkeit", für deren Zusammensetzung er die Formel $C_8H_{12}O_3$ aufstellte.

Nach den im hiesigen Laboratorium gesammelten Beobachtungen über die Aloë, wonach dieselbe neben dem Aloïn eine der Cumarsäure isomere Säure enthält und bei der Behandlung mit schmelzendem Kali Paraoxybenzoësäure und Orcin liefert, wurde es wahrscheinlich, dafs das Aloïsol mit diesen Zersetzungsproducten im Zusammenhange steht, und eine neue Untersuchung desselben schien daher wünschenswerth.

Wie es zu erwarten war, hat sich ergeben, dafs das Aloïsol ein Gemisch verschiedener Körper ist und keinen Anspruch auf den Namen einer chemischen Verbindung hat. Es wurden 10 Pfund Aloë nach den Angaben von Robiquet in Partieen von 1/2 Pfund mit Kalk destillirt, und seine Beschreibung über den Verlauf der Destillation und die Eigenschaften der geringen Menge des öligen Productes (etwa ein Procent der angewandten Aloë) bestätigt gefunden.

Das dunkelbraune rohe Oel wurde zur weiteren Reinigung noch einmal aus einer Retorte, zuerst über Aetzkalk und dann für sich rectificirt.

Es besafs einen aromatischen gemischten Geruch, eine gelbliche Farbe, keinen constanten Siedepunkt und wurde an der Luft gelb bis braun.

Eine sorgfältig ausgeführte fractionirte Destillation, zuerst aus dem Wasserbade bei 80°, dann bei 100°, weiterhin im Oelbade ergab nun Partieen, wovon die erste ziemlich constant bei 55 bis 58° siedete, farblos war, einen unverkennbaren Acetongeruch und die sonstigen Eigenschaften dieses Körpers besafs, und sich in der That bei der Analyse auch als Aceton erwies. Mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt gaben 0,2378 Grm. Substanz 0,545 Grm. Kohlensäure und 0,2275 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden
C	62,1	62,5
H	10,3	10,6.

Vorversuche zeigten, dafs die anderen Partieen theilweise in Kalilauge löslich seien; sie wurden darum vereinigt und mit Lauge mehrmals durchgeschüttelt.

Das von der Lauge ungelöst gebliebene Oel wurde gewaschen, getrocknet und wieder rectificirt.

Die Partieen vom höchsten, obwohl auch nicht constanten Siedepunkt waren gelbliche Oele, welche sich an der Luft dunkel färbten. Ihr Geruch war eigenthümlich aromatisch und bei den Partieen von niederem Siedepunkte eine Beimischung des Acetongeruches leicht wahrzunehmen.

Die Analysen zeigten, dafs sie Gemische waren :

	(170°)	(180°)	(200°)
C	84,3	85,3	86,0
H	8,1	8,3	8,5.

Wahrscheinlich sind es Gemenge eines Kohlenwasserstoffes mit einem sauerstoffhaltigen Körper oder mit Spuren von Aceton, deren Trennung aus der durch die vielen Rectificationen schon sehr verringerten Menge durch Destillation allein nicht wohl zu bewerkstelligen war. — Mit zweifachschwefligsauren Alkalien verband sich das Oel nicht.

Jener Theil des Oeles, welcher, wie vorhin erwähnt, von Kalilauge aufgelöst wurde, ist nach Eigenschaften und Zusammensetzung Xylylalkohol.

Aus der Lauge mit Salzsäure wieder abgeschieden, gewaschen, getrocknet und rectificirt, gab er bei der Analyse :

	$C_8H_{10}O$	gefunden
C	78,7	78,0
H	8,2	8,5.

Die Dampfdichte, nach dem von Graf Grabowski beschriebenen Verfahren bestimmt, gab 4,2 statt 4,3 (berechnet).

Nach diesen Resultaten ist es gewifs, dafs ein Aloïsol im Sinne Robiquet's nicht existirt, und wahrscheinlich wechseln die Mengen der hier beschriebenen Zersetzungsproducte bei der Destillation der Aloë. Es kann sein, dafs bei höherer Temperatur die Menge der Kohlenwasserstoffe zunimmt, dafs unter Umständen auch Phenylalkohol, der sich so leicht aus der Paraoxybenzoësäure und Paracumarsäure der Aloë bildet, darin vorkommt, so wie es wahrscheinlich ist, dafs das Aceton seine Entstehung, zum Theile wenigstens, der Paracumarsäure verdankt, die bei der Zersetzung mit Kali neben Paraoxybenzoësäure auch Essigsäure liefert.

Robiquet erwähnt auch einer „Aloïsinsäure“, eines braunen Oeles, welches durch oxydirende Mittel aus dem Aloïsol entsteht. Es ist klar, dafs mit dem Aloïsol auch diese Säure, die übrigens nicht analysirt ist, aus der Reihe der chemischen Verbindungen zu streichen ist.

2) Notiz über die Einwirkung des Succinylchlorids auf Bittermandelöl;

von *Demselben*.

Der Versuch Bertagnini's, der durch die Reaction zwischen Bittermandelöl und Acetylchlorid Zimmtsäure synthetisch darstellte, ist bisher wenig verallgemeinert worden, und besonders hat die Frage : ob die Wirkung der Chloride zweiatomiger Säuren jener der einatomigen analog ist, noch keine Beantwortung gefunden.

Bei einer Untersuchung der Einwirkung des Succinylchlorids auf das Bittermandelöl hat sich nun herausgestellt, dafs dabei keine Substitution des Succinyls für Wasserstoff oder die Bildung einer neuen Säure erfolgt, sondern dafs der Vorgang nach dem Schema verläuft :

$$\Theta_7H_6\Theta + \Theta_4H_4\Theta_2, Cl_2 = \Theta_7H_6Cl_2 + \Theta_4H_4\Theta_3,$$

d. h. es bildet sich *Chlorbenzol* und *Bernsteinsäure* und das Succinylchlorid wirkt nicht anders als das Phosphorsuperchlorid, mittelst dessen man zuerst das Chlorbenzol aus dem Bittermandelöl dargestellt hat.

Die Substanzen reagiren in den angegebenen Verhältnissen schon in der Kälte auf einander; das Gemisch färbt sich dunkler und bald bilden sich darin Krystalle, die sich, wenn man in verschlossener Röhre bis auf 100° erhitzt, bis zum Breiigwerden der Flüssigkeit vermehren.

Nach mehrstündiger Einwirkung wurden sie abgeprefst, der flüssige Theil mit zweifach-schwefligsaurem Natron geschüttelt, um etwas unverändertes Bittermandelöl zu entfernen, die Krystalle der so gebildeten Benzoylverbindung getrennt, das abgelaufene Oel mit verdünnter Kalilösung behandelt, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Der Siedepunkt der Flüssigkeit wurde sehr bald bei 203° constant und das bei dieser Temperatur abgenommene farblose Destillat, von dem eigenthümlichen aromatischen Geruche des Chlorbenzols und seinen sonstigen Verhältnissen, gab bei der Analyse die Zahlen :

0,2641 Grm. Substanz gaben 0,5059 CO_2 und 0,0956 HO.

0,2580 Grm. Substanz gaben 0,4619 AgCl.

	$G_7H_6Cl_2$	gefunden
G	52,2	52,2
H	3,7	4,0
Cl	44,1	44,3.

Die Leichtigkeit, mit der das Bittermandelöl bei solcher Behandlungsweise seinen Sauerstoff gegen Chlor austauscht, kann vielleicht benützt werden, gewisse Chloride in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen zu verwandeln.

---

3) Ueber das Scoparin;

von *H. Hlasiwetz.*

Der krystallisirte gelbe Farbstoff von Spartium scoparium, mit dem uns zuerst Stenhouse bekannt gemacht hat *), gehört in die Quercetingruppe.

Ich habe eine Probe der Substanz (4 Grm.) in derselben Weise mit Kali behandelt, wie es beim Quercetin geschah **), und als Endproducte der Zersetzung *Phloroglucin* und *Protocatechusäure* erhalten, wie von diesem auch.

Der Bildung dieser Verbindungen scheint die Entstehung eines Mittelgliedes nach Art der Quercimerinsäure vorauszugehen.

---

*) Diese Annalen LXXVIII, 15.

**) Sitzungsber. der kaiserl. Academie 1864, Juniheft; Chem. Centralblatt 1864, S. 874.

Die empirische Formel von **Stenhouse** zu Grunde gelegt, wäre das Endresultat des Vorgangs vielleicht :

$$\underbrace{C_{21}H_{22}O_{10}}_{\text{Scoparin}} + 4\,O = \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} + 2\,\underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + CO_2 + H_2O$$

Eine eingehendere Untersuchung bin ich aus ökonomischen Gründen genöthigt auf später zu verschieben.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des Gewerbe-Institutes in Berlin.

I. Ueber die Reductionsproducte der Mekonsäure und ihrer Abkömmlinge;

von Baron *Joseph v. Korff.*

Herr Baron v. **Korff** hat die Einwirkung des Natriumamalgams auf die Mekonsäure und die Abkömmlinge derselben studirt und darüber ausführlich in seiner Inauguraldissertation berichtet. Die wesentlichen Resultate seiner Untersuchung sind folgende :

Die Mekon-, Komen- und Pyromekonsäure werden von Natriumamalgam reducirt und liefern wasserstoffreichere Substanzen, von denen aber nur die Hydromekon- und Hydrokomensäure untersucht werden konnten.

Hydromekonsäure.

Trägt man zu in Wasser suspendirter Mekonsäure allmälig Natriumamalgam ein, so bildet sich diese Säure unter ziemlich starker Erwärmung. Wenn eine neutralisirte Probe

der Flüssigkeit sich mit Eisenchlorid nicht mehr roth färbt, wird die alkalische Lösung mit Essigsäure genau neutralisirt, filtrirt und mit basisch-essigsaurem Blei gefällt, dem man zweckmäfsig noch einige Tropfen Ammoniak zusetzt. Mit Schwefelwasserstoff erhält man aus dem ausgewaschenen Niederschlag die wässerige Lösung der Säure, welche durch Eindampfen eine syrupartige Consistenz annimmt. Die Hydromekonsäure zeigt selbst bei längerem Stehen keine Spuren von Krystallisation; sie ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich, und wird aus der Lösung in letzterem durch Aether in Flocken gefällt, die an der Luft bald zerfliefsen. Sie reagirt stark sauer und schmeckt herb und säuerlich; beim Erhitzen liefert sie keine Destillationsproducte, sondern zersetzt sich ganz und gar.

Die Hydromekonsäure ist eine sehr beständige Substanz und wird weder von Salpetersäure, noch von Brom angegriffen. Sie ist zweibasisch und liefert Salze, die wie sie selber keine Spur von Krystallisation zeigen. Bei diesem höchst ungünstigen Verhalten war es unmöglich, die Zusammensetzung der Säure mit Bestimmtheit festzustellen; indessen werden die folgenden Zahlen es sehr wahrscheinlich machen, dafs die Säure durch Addition von 6 H zu Mekonsäure entstanden ist, also die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_7$ besitzt.

Hydromekonsaures Silber, durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säure durch salpetersaures Silber erhalten, bildet einen weifsen körnigen Niederschlag, der in vielem Wasser, in Ammoniak, Kalilauge, Salpetersäure, sowie auch in einem Ueberschufs der Säure selbst löslich ist. In Alkohol ist er unlöslich und wird daher auch am Besten mit diesem ausgewaschen. Durch Kochen der ammoniakalischen Lösung erhält man einen Silberspiegel.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab [illegible]nde Zahlen :

1) 0,4157 Grm. gaben 0,3002 CO_2 und 0,0957 H_2O.

2) 0,1707 Grm. gaben 0,1242 CO_2 und 0,0380 H_2O.

3) 0,4000 Grm. gaben 0,3000 CO_2 und 0,0907 H_2O.

4) 0,3670 Grm. gaben 0,1835 Ag.

5) 0,2312 Grm. gaben 0,1155 Ag.

Die Formel $C_7H_8Ag_2O_7$ + aq. verlangt :

	Berechnet	1)	2)	3)	4)	5)
C	19,6	19,7	19,8	20,45	—	—
H	2,1	2,56	2,47	2,5	—	—
Ag	50,3	—	—	—	50,0	49,94.

Die Verbrennungen sind mit chromsaurem Blei ausgeführt, die Silberbestimmungen durch Glühen.

Hydromekonsaures Blei fällt beim Vermischen von basisch-essigsaurem Blei mit der annähernd durch Ammoniak neutralisirten Säure als weifser, amorpher, ziemlich schwerer Niederschlag zu Boden. In Wasser ist derselbe schwer, in Ammoniak nicht löslich. Ein Ueberschufs von basisch-essigsaurem Blei oder von der Säure löst ihn, in viel gröfserem Mafse besitzen aber essigsaures Kali und essigsaures Natron diese Eigenschaft, so dafs man bei der Darstellung die Bildung dieser Salze vermeiden mufs.

Das Bleisalz enthält Krystallwasser, welches erst bei 150° fortgeht. Die Wasserbestimmung ergab 4,6 und 4,0 pC. Die Formel $C_7H_8Pb_2O_7 + Pb_2O + 3$ aq. verlangt 4,1 pC. Wasser.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen :

1) 0,3825 Grm. gaben 0,1855 CO_2 und 0,0415 H_2O.

2) 0,2860 Grm. gaben 0,1390 CO_2 und 0,0305 H_2O.

3) 0,3760 Grm. gaben 0,1820 CO_2 und 0,0412 H_2O.

4) 0,4895 Grm. gaben 0,4695 schwefelsaures Blei.

5) 0,3555 Grm. gaben 0,3405 schwefelsaures Blei.

6) 0,4245 Grm. gaben 0,4085 schwefelsaures Blei.

Die Formel $C_7H_8Pb_2O_7 + Pb_2O$ verlangt :

der Flüssig
wird die
lisirt, filt
dem man z
setzt. Mit
waschenen
welche d
nimmt.
Stehen k
Wasser, s
sung in
der Luft
herb und
tionsproc

Die
und wi
griffen.
selber
höchst
menset
werden
dafs d
stand

neutr
bilde
Was
in ei
kohol
diese
Lösu

Um die Existenz der HO-Gruppe in der Mekonsäure nachzuweisen, wurde dieselbe mit Jodwasserstoffsäure erhitzt. Es trat aber keine Reduction ein, diefs Reagens wirkte wie Salzsäure und spaltete die Mekonsäure einfach in Kohlensäure und Komensäure. Auf Hydromekonsäure wirkt HJ gar nicht ein. Anilin wirkt beim Erhitzen ebenfalls spaltend auf die Mekonsäure ein, indem sich komensaures Anilin $C_6H_4(NC_6H_7)O_5$ bildet, während in der Kälte schön krystallisirendes mekonsaures Anilin $C_7H_4(NC_6H_7)_2O_7$ entsteht.

Hydrokomensäure.

Natriumamalgam wirkt unter starker Erwärmung auf die in Wasser suspendirte Komensäure unter Bildung einer Hydrosäure. Man trägt zur Darstellung derselben unter Abkühlung so lange Natriumamalgam ein, bis eine neutralisirte Probe sich nicht mehr mit Eisenchlorid roth färbt, neutralisirt mit Essigsäure, fällt mit Ammoniak und basisch-essigsaurem Blei, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat ein. So erhalten bildet die Hydrokomensäure einen gelblichen Syrup, der keine Neigung zur Krystallisation besitzt, in Wasser leicht löslich ist und daraus durch Alkohol in an der Luft zerfliefslichen Flocken gefällt wird. Sie reagirt stark sauer, giebt mit Eisenchlorid wie die Hydromekonsäure keine Färbung, und zersetzt sich beim Erhitzen vollständig. Das Silbersalz, durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säure durch salpetersaures Silber erhalten, bildet einen weifsen amorphen Niederschlag, der in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist. Gegen das Licht ist derselbe nicht so empfindlich wie das hydromekonsaure Silber, beim Erhitzen der ammoniakalischen Lösung bildet sich aber ein Silberspiegel. Die Analyse gab keine übereinstimmenden Zahlen, für die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung pafst die Formel $C_6H_6Ag_2O_5$ noch am Besten, das

heifst, eine Addition von 4 Atomen Wasserstoff zur Komensäure.

Die Bromkomensäure wird ebenfalls sehr leicht zu Hydrokomensäure reducirt und eignet sich wegen ihrer leichten Darstellung sehr wohl zur Bereitung der letzteren. Aus der so erhaltenen Säure wurde ein Bleisalz dargestellt, welches 2Pb enthielt, aber wegen Mangels an Material nicht vollständig untersucht werden konnte.

Pyromekonsäure wird ebenfalls von Natriumamalgam reducirt; die dabei entstehende Substanz ist aber noch weniger zur Untersuchung geeignet, als die eben besprochenen, da zu den mangelnden physikalischen Eigenschaften noch die chemische Indifferenz der Pyromekonsäure hinzukommt.

Die Schwierigkeit der Untersuchung und die Kostbarkeit des Materials haben die weitere Fortführung dieser Arbeit unmöglich gemacht; es ist indessen jedenfalls durch dieselbe bewiesen, dafs die Mekonsäure und ihre Derivate zu der Klasse der wasserstoffärmeren ungesättigten Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper gehört.

II. Propargyläther aus Trichlorhydrin;

von *Adolf Baeyer.*

Der von Herrn Dr. Liebermann aus Tribromallyl durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Propargyläther kann mit gleicher Leichtigkeit aus Trichlorhydrin, welches bedeutend billiger ist, dargestellt werden. Man erhitzt zu dem Zwecke Trichlorhydrin mit 3 Theilen Kalihydrat und ziemlich viel Alkohol zuerst mit aufsteigendem Kühler einige Zeit und destillirt dann ab. Bei Ueberschufs von Kali erhält man weniger Aether und daneben eine stechend riechende,

Silberlösung schwärzende Substanz, die höchst wahrscheinlich Acroleïn ist. Der übergegangene Alkohol liefert mit salpetersaurem Silber auch ohne Ammoniakzusatz einen blendend weifsen krystallinischen Niederschlag von Silber-Propargyläther $\left.\begin{matrix}C_3AgH_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Diese Silberverbindung wird von Salpetersäure unter Gasentwickelung und Abscheidung von weifsen, aus Cyansilber bestehenden Nadeln zerstört. Die reichliche Bildung von Blausäure bei Einwirkung von Salpetersäure auf eine ungesättigte Verbindung wie der Propargyläther ist nicht ohne Interesse, da gewisse Verbindungen unter denselben Umständen ebenfalls viel Blausäure liefern. So z. B. das Aceton, und man kann diese Reaction wahrscheinlich so erklären, dafs dieser Körper bei der Oxydation in CH_3O und die ungesättigte Gruppe C_2H_3 gespalten wird, welche letztere durch Aufnahme von N in Acetonitril, oder durch weitere Zerstörung in Blausäure verwandelt wird.

III. Ueber Chinasäure;

von *Carl Graebe.*

Die Chlorhydrate und Hydrate der Terpene standen in Bezug auf ihr chemisches Verhalten ganz isolirt da, bis Wurtz durch die Entdeckung des Amylenjodhydrats und des Amylenhydrats zeigte, dafs auch unter den Fettkörpern Verbindungen existiren, die denselben an die Seite zu stellen sind. Characterisirt sind diese Körper durch die Leichtigkeit, mit welcher die mit dem Kohlenwasserstoff in Verbindung getretenen Elemente sich wieder abspalten.

In Folge einer Untersuchung über Chinasäure bin ich zur Ansicht gelangt, dafs die Constitution dieser Säure eine

ähnliche ist, wie die obiger Verbindungen. Die Ueberführung derselben in Benzoësäure durch Jodwasserstoff *), die Entstehung von Carbohydrochinonsäure bei Einwirkung von Brom **), die Bildung von Hydrochinon durch Bleisuperoxyd, das Auftreten von Benzoësäure, Phenol und Hydrochinon beim Erhitzen, so wie das unten beschriebene Verhalten gegen Phosphorchlorid, welches aus der Chinasäure Chlorbenzoylchlorid erzeugt, und gegen Kali, welches beim Schmelzen dieselbe in Carbohydrochinonsäure überführt, zeigen auf das Bestimmteste den nahen Zusammenhang zwischen der Chinasäure und der aromatischen Reihe. Dieses Verhalten beweist ferner, dafs die Chinasäure nicht in die Acrylsäurereihe gehört, zu welcher man sie, in Folge ihrer empirischen Formel, $C_7H_{12}O_6$, rechnen könnte, indem man sie als Tetraoxydamalursäure, $C_7H_8(HO)_4O_2$, betrachtet. Dasselbe spricht vielmehr für die oben ausgesprochene Ansicht, nach welcher die Chinasäure eine ähnliche Constitution wie das Amylenhydrat hat, d. h. dafs sie eine Benzoësäure ist, mit welcher sich sechs Verwandtschaftseinheiten in loser Weise verbunden haben, und zwar geht aus dem Verhalten gegen Phosphorchlorid hervor, dafs man sie als eine Verbindung ansehen kann, in welcher Oxybenzoësäure mit drei Atomen Wasserstoff und drei Atomen Hydroxyl (HO) in derselben Art vereinigt sind, wie im Amylenhydrat das Amylen mit einem Atom Wasserstoff und einem Atom Hydroxyl. Folgende Formeln werden die ähnliche Zusammensetzung von Amylenhydrat und Chinasäure anschaulicher machen, ohne dafs durch dieselben eine Ansicht über die Art, wie die Elemente gruppirt sind, ausgesprochen werden soll.

---

*) Lautemann, diese Annalen CXXV, 9.

**) Hesse, diese Annalen CXII, 52.

Amylenhydrat $C_5H_{10}\left\{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right.$

Chinasäure $C_7H_6O_3\left\{\begin{matrix}H_3\\(HO)_3\end{matrix}\right.$.

Diese Anschauungsweise wird noch durch die Thatsache unterstützt, dafs durch directe Addition von sechs oder vier einatomigen Elementen an die Benzolgruppe Verbindungen erhalten werden, die trotz dem relativen Gehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff (resp. Chlor oder Brom) nicht zu den Fettkörpern zu zählen sind, sondern noch in naher Beziehung zur aromatischen Reihe stehen, wie die Leichtigkeit, mit der dieselben wieder in Körper vom Benzoltypus übergehen, beweist. Das Mitscherlich'sche Benzolchlorür, $C_6H_6Cl_6$, zerfällt beim Erwärmen in Trichlorbenzol und Salzsäure. Aus der Benzoleïnsäure ($C_7H_6O_2$, H_4) von Herrmann bildet sich nach den Angaben Otto's *) schon beim Umkrystallisiren an der Luft nach und nach wieder Benzoësäure. Dieselbe ist daher sicher kein Glied der zu den Fettkörpern gehörenden Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$, da die von Overbeck **) entdeckte Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, ein beständiger Körper ist, der nicht die Eigenschaft besitzt, leicht in wasserstoffärmere Verbindungen überzugehen. Wie die Benzoleïnsäure verhält sich auch das kürzlich von Griefs ***) entdeckte Hyperbromid der Diazobenzoësäure, $C_7H_4N_2O_2$, HBr_3, aus welcher beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol unter Verlust von Stickstoff und Brom Brombenzoësäure entsteht. Vielleicht ist auch die von Carius †) durch Addition von unterchloriger Säure an Benzol erhaltene Verbindung $C_6H_6(ClHO)_3$ den genannten Körpern anzureihen.

---

*) Diese Annalen CXXXIV, 320.

**) Zeitschrift für Chemie 1865, 508.

***) Diese Annalen CXXXV, 121.

†) Daselbst CXXXVI, 71.

Aus dem Gesagten folgt nun offenbar, dafs die Kekulé'sche Ansicht der geschlossenen Kette, so schön wie dieselbe auch die Beziehungen der aromatischen Verbindungen unter einander veranschaulicht, doch in ihrer jetzigen Gestalt nicht erschöpfend ist. Wollte man annehmen, durch die Addition von Wasserstoff oder Chlor zur Benzolgruppe würden die Kohlenstoffatome auseinander gerissen und die hinzutretenden Elemente füllten die so gebildeten Lücken aus, so wäre nicht einzusehen, warum die entstehenden Verbindungen nicht zu den Fettkörpern gehören.

Ich glaube, dafs vor Allem weitere experimentelle Untersuchungen gemacht werden müssen, um Material zur Entscheidung der Frage zu erhalten, welche Stellung die mit den Terpenen, dem Amylen oder der Benzolgruppe lose verbundenen Elemente einnehmen. Ich erlaube mir daher auch noch nicht ein Urtheil über die von Wurtz aufgestellte Ansicht, dafs das Amylen sich als Atomcomplex mit den Elementen von Jodwasserstoff oder Wasser verbindet, auszusprechen; hoffe aber durch Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Chinasäure Beiträge zur Aufklärung dieser Frage liefern zu können.

Im Folgenden theile ich die Resultate mit, die bis jetzt zum Abschlufs gelangt sind.

Verhalten der Chinasäure gegen Phosphorchlorid.

Wird Chinasäure mit 5 Aeq. Phosphorchlorid gemengt, so findet in der Kälte kaum eine Einwirkung statt, bei gelindem Erwärmen dagegen beginnt das Gemenge sich zu verflüssigen und Chlorwasserstoff entweicht in Strömen. Nachdem die ganze Masse flüssig geworden war, wurde die Temperatur gesteigert. Es ging zuerst Phosphoroxychlorid über, dann destillirte bei ungefähr 200° ein stark lichtbrechendes Chlorid. Gegen Ende der Operation blähte sich der Retor-

teninhalt auf und es hinterblieb eine leichte schwammige Kohle als Rückstand.

Das erhaltene Chlorid wurde durch kaltes Wasser nur sehr langsam verändert, kochendes Wasser oder Alkalien zersetzten es rasch. Auf Zusatz von Chlorwasserstoff zu der alkalischen Lösung schied sich eine etwas gefärbte Säure aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei ungefähr 140° schmolz. Der Sublimation unterworfen wurde sie in schönen langen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt nun bedeutend höher lag; doch gelang es mir nicht, auf diesem Wege eine Säure zu erhalten, die constant bei derselben Temperatur schmolz. Umkrystallisiren aus Wasser hatte keinen besseren Erfolg. Die für den Schmelzpunkt gefundenen Zahlen schwankten zwischen 150 und 170°. Die erhaltene Säure war daher offenbar ein Gemenge, und zwar geht aus folgenden Analysen, sowie aus obigen Schmelzpunkten hervor, dafs sie aus Chlorbenzoësäure bestand, die etwas Bichlorbenzoësäure beigemengt enthielt. Sowohl die direct erhaltene Säure, wie die durch Sublimation oder Umkrystallisiren gereinigte, schmolz *nicht* unter Wasser.

I. 0,2224 Grm. gaben 0,4278 CO_2 und 0,0665 H_2O.

II. 0,1534 Grm. lieferten 0,1437 AgCl.

	berechnet		gefunden		berechnet für
			I.	II.	$C_7H_4Cl_2O_2$
C_7	84	53,6	52,5	—	44,0
H_5	5	3,2	3,2	—	2,1
Cl	35,5	22,7	—	23,2	37,1
O_2	32	20,5	—	—	16,8
	156,5	100,0			100,0.

Bessere Resultate erhielt ich durch Ueberführen der Säure in das Kalksalz. Nach dem Entfernen des schwerer löslichen bichlorbenzoësauren Kalks durch wiederholtes Umkrystallisiren zeigte die schliefslich abgeschiedenen Säure den Schmelzpunkt 154°.

I. 0,2205 Grm. gaben 0,4315 CO_2 und 0,0690 H_2O.
II. 0,2217 Grm. gaben 0,2071 AgCl.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_7	53,6	53,4	—
H_5	3,2	3,4	—
Cl	22,7	—	22,9
O_2	20,5	—	—

Das Kalksalz krystallisirte in büschelförmig gruppirten Nadeln, die 3 Molecüle Krystallwasser enthielten.

0,4532 Grm. verloren bei 150° 0,0587 H_2O.

	berechnet		gefunden
$2(C_7H_4ClO_2)$	311	76,8	—
Ca	40	9,9	—
$3H_2O$	54	13,3	13,0
	405	100,0.	

Obige Säure ist mithin Chlorbenzoësäure und es ist also durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chinasäure Chlorbenzoylchlorid entstanden.

$$C_7H_6O_2\left\{\begin{matrix}H_3\\(HO)_3\end{matrix}\right. + 5\,PCl_5 = C_7H_4Cl_2O + 5\,POCl_3 + 8\,HCl.$$

Vielleicht bildet sich hierbei primär durch Substitution der Hydroxylmolecüle durch Chlor das Chlorid

$$C_7H_4Cl_2O\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right.,$$

welches sich dann weiter in Chlorbenzoylchlorid und Salzsäure spaltet. Ganz analog läfst sich die Ueberführung der Chinasäure in Benzoësäure mittelst Jodwasserstoff auffassen. Es entsteht zuerst nach folgender Gleichung

$$C_7H_6O_2\left\{\begin{matrix}H_3\\(HO)_3\end{matrix}\right. + 4\,HJ = C_7H_5JO_2\left\{\begin{matrix}H_3\\J_3\end{matrix}\right. + 4\,H_2O$$

das Trijodhydrat der Jodbenzoësäure, aus welchem durch Abtrennen von Jodwasserstoff Jodbenzoësäure entsteht, die sich durch Einwirkung des Jodwasserstoffs in Benzoësäure verwandelt.

Verhalten der Chinasäure gegen Kalihydrat.

Chinasäure wurde mit der drei- bis vierfachen Menge Kalihydrat geschmolzen, bis das heftige Schäumen und das Entweichen von Wasserstoff, der sich an der Oberfläche entzünden liefs, aufhörte. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die erhaltene Flüssigkeit mit Aether geschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden destillirt und eine braun gefärbte Krystallmasse als Rückstand erhalten. Durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt stimmt die so erhaltene Substanz in ihren Eigenschaften mit Carbohydrochinonsäure überein. Aus der heifs gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln aus, die beim Stehen sich nach und nach in bräunlich gefärbte Tafeln verwandeln. Eisenchlorid bringt in der Lösung die characteristische dunkelgrüne Färbung hervor. Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle enthalten 1 Molecül Krystallwasser, welches bei 100° C. weggeht.

I. 0,4076 Grm. verloren bei 100° 0,0414 H_2O.

II. 0,2230 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,4437 CO_2 und 0,0748 H_2O.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_7	84	54,5	—	54,3
H_6	6	3,9	—	3,9
O_4	64	41,6	—	—
	154	100,0		
H_2O	18	10,5	10,2	—
	172.			

Den Schmelzpunkt fand ich bei 195°; Hesse giebt 201° an.

Die erhaltene Menge Carbohydrochinonsäure blieb beträchtlich hinter der theoretischen zurück, was sich wohl hinreichend aus der leichten Zersetzbarkeit des carbohydrochinonsauren Kaliums erklärt.

Gegen Kalihydrat verhält sich die Chinasäure mithin gerade so, wie gegen Brom. Es spalten sich von derselben 2 Atome Wasserstoff und 2 Molecüle Wasser ab und es entsteht Carbohydrochinonsäure nach folgender Gleichung :

$$C_7H_6O_3\left\{\begin{matrix}H_3\\(HO)_3\end{matrix}\right. = C_7H_6O_4 + H_2 + 2\,H_2O.$$

Berlin, im Januar 1866.

Synthetische Untersuchungen über Aether;

von *E. Frankland* und *B. F. Duppa.*

(Der Royal Society zu London am 18. Juli 1865 vorgelegt.)

I) Synthese von Aethern aus Essigsäureäther.

Bei seinen Untersuchungen über die Milchsäure sprach sich Wurtz *) für die Zweibasischkeit dieser Säure aus, und stützte seine Ansicht auf die Umwandlung des einbasischen Milchsäureäthers in den zweibasischen durch die aufeinanderfolgende Behandlung des ersteren mit Natrium und mit Aethyljodür — Reactionen, welche nach unserer Schreibweise der Formeln in folgender Weise auszudrücken sind :

$$2\,C_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\OH\\\hline O\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + 2\,Na = 2\,C_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\ONa\\\hline O\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + H_2;$$

Milchsäureäther — Natriumverbindung des Milchsäureäthers

*) Diese Annalen CXIX, 369.

$$C_2\begin{cases}CH_3\\H\\ONa\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + C_2H_5J = C_2\begin{cases}CH_3\\H\\OC_2H_5\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + NaJ.$$

Natriumverbindung des Milchsäureäthers — Zweibasischer Milchsäureäther.

In dem Verfolg unserer Untersuchungen über die Säuren der Milchsäurereihe haben wir verschiedene zweibasische Aether von dieser Art erhalten, aber bevor wir in endgültiger Weise über die Interpretation solcher Reactionen entschieden, hielten wir es für rathsam, derselben Art der Einwirkung eine genauer ihrer Natur nach bekannte einbasische Aetherart zu unterwerfen. Wir wählten hierzu den Essigsäureäther, und behandelten denselben erst mit Natrium und dann mit Methyl-, Aethyl- und Amyljodür. Die Resultate, wenn sie auch den unter ähnlichen Umständen mit Aethern aus der Milchsäurereihe erhaltenen nicht in aller Strenge analog sind, sind in hohem Grade merkwürdig *).

Einwirkung von Natrium und Aethyljodür auf Essigsäureäther.

Der für diese und die folgenden Reactionen angewendete Essigsäureäther war in nachstehender Weise dargestellt. 6 Kilogrm. vorher getrocknetes und geschmolzenes essigsaures Natrium wurden in kleine Stücke zerbrochen in eine, in kaltem Wasser stehende kupferne Destillirblase gebracht. Dazu wurden allmälig 12,6 Kilogrm. eines Gemisches von 3,6 Kilogrm. 97 procentigem Alkohol und 9 Kilogrm. concentrirter Schwefelsäure gegossen, unter Vermeidung, dafs die Temperatur so hoch steige, um etwas von dem Product abdestilliren zu lassen. Der Erfolg der Operation hängt grofsentheils davon ab, in welcher Weise der Alkohol und die

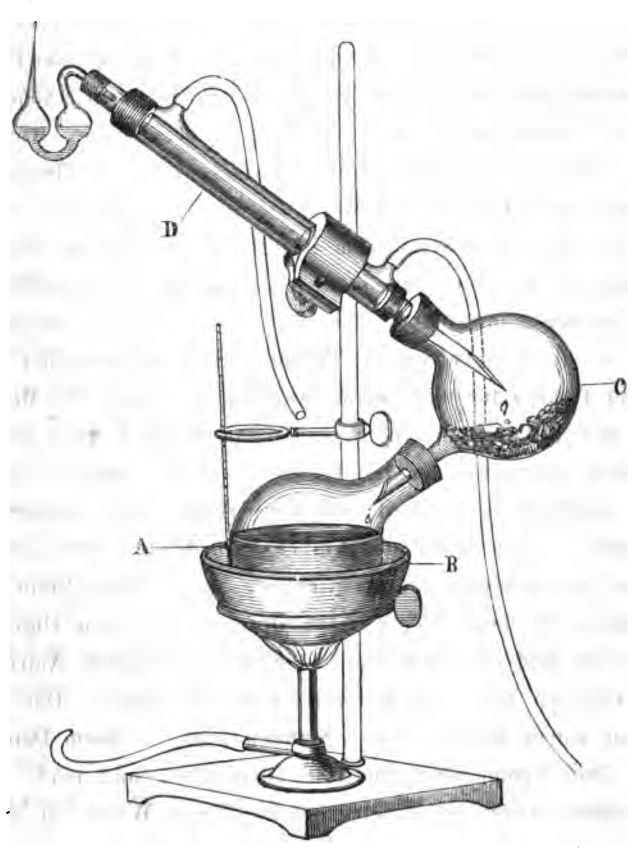
---

*) Eine vorläufige Notiz gaben wir in diesen Annalen CXXXV, 217.

Schwefelsäure gemischt wurden; zweckmäfsig verfährt man hierfür in folgender Weise. Die Schwefelsäure wird in ein tiefes Gefäfs aus Steingut von hinlänglicher Gröfse gebracht, und der Alkohol an den Boden dieses Gefäfses mittelst einer engen Glasröhre fliefsen gelassen, welche mittelst eines Caoutchoucschlauchs mit einem passenden, beträchtlich hoch stehenden Behälter verbunden ist. Mit der Glasröhre rührt man während des Zufliefsens des Alkohols um. Auf diese Art wird ohne Verlust von Alkohol eine hohe Temperatur hervorgebracht, welche die Bildung der Aetherschwefelsäure in beträchtlichem Grade befördert. Diese Mischung mufs man sorgfältig bedeckt 24 Stunden lang stehen lassen, bevor man sie anwendet. Es ist auch rathsam, die Aetherschwefelsäure mindestens 12 Stunden vor dem Beginn der Destillation zu dem essigsauren Natrium zu setzen. Die Destillation kann über freiem Feuer oder einer Gasflamme vorgenommen werden; sie wird fortgesetzt bis nur Wasser übergeht. Auf diese Art wurden 6 Kilogrm. eines von Alkohol vollkommen freien Essigsäureäthers erhalten, welcher, ohne vorgängiges Waschen, nur einmal über geschmolzenes und gepulvertes Chlorcalcium rectificirt zu werden brauchte, um ihn so rein zu haben, dafs er mit Natrium behandelt werden konnte. Eine Bestimmung der Dampfdichte gab für dieses Präparat die Zahl 2,9; für reinen Essigsäureäther berechnet sich die Dampfdichte zu 3,04. — Wird der in dieser Weise dargestellte Essigsäureäther mit Natrium zusammengebracht, so tritt Erwärmung und beträchtliche Entwickelung von Gas ein, welches, nachdem es erst durch Alkohol und dann durch Wasser geleitet worden, mit einer nicht leuchtenden Flamme brennt, und dessen Verbrennungsproducte bei dem Schütteln mit Barytwasser nicht die geringste Trübung hervorbringen; das Gas ist in der That reines Wasserstoffgas. Nach voll-

endeter Einwirkung erstarrt die Flüssigkeit bei dem Abkühlen zu einer, gelbem Bienenwachs ähnlich aussehenden Masse.

Setzt man in der eben angegebenen Weise das Natrium zu dem Essigsäureäther, so läfst sich die Operation nur schwierig bis zu vollständiger Einwirkung fortführen, weil die Flüssigkeit allmälig so dick und teigig wird, dafs eine weitere Einwirkung des Natriums dadurch verhindert wird. Wir wendeten defshalb das folgende Verfahren an, welches die Einwirkung fast bis zu ihrer äufsersten Grenze zu bringen gestattet.



A in der vorstehenden Figur ist der den Essigsäureäther enthaltende Kolben; er steht in einem Oelbad *B*. Der Hals des Kolbens war mittelst eines Caoutchouc-Stöpsels geschlossen, durch welchen die Tubulatur der Vorlage *C* ging, welche das in Stücke von etwa 1 Quadratzoll Fläche und $^1/_4$ Zoll Dicke geschnittene Natrium enthielt. In den Hals dieser Vorlage war eine Liebig'sche Kühlröhre *D* eingesetzt, welche hinlänglich weit in das Gefäfs hineinragte, um die condensirte Flüssigkeit wieder auf das Natrium fliefsen zu lassen. Nach dem Erhitzen des Oelbades kam der Essigsäureäther in *A* bald ins Sieden, und durch seine Verdichtung in *C* und *D* liefs er nicht nur das Natrium immer mit frischen Mengen Essigsäureäther befeuchtet sein, sondern löste er auch die Natriumverbindung in dem Mafse, wie sie sich bildete, auf. Bei weiterem Vorschreiten der Operation mufste das Oelbad stärker erhitzt werden, um den noch übrigen Essigsäureäther zum Destilliren zu bringen, dessen Siedepunkt mit der zunehmenden Menge der in ihm gelösten Natriumverbindung stieg; aber man soll die Temperatur nicht 130° C. übersteigen lassen. Wenn der Essigsäureäther bei dieser Temperatur nicht mehr destillirt, so beträgt die Menge des gelösten Natriums nicht viel weniger als 1 Atom für je 1 Atom des angewendeten Essigsäureäthers, und es ergab sich nicht als vortheilhaft, die Einwirkung noch weiter zu treiben. — Der Inhalt des Kolbens wurde nun der Einwirkung von Aethyljodür unterworfen, zu welchem Ende er, so lange er noch flüssig war, in einen eisernen Digestor gebracht und hier mit einer der des aufgelösten Natriums äquivalenten Menge Aethyljodür gemischt wurde. Der Digestor wurde dann mehrere Stunden lang in einem Dampfbad einer Temperatur von 100° ausgesetzt, und nach dem Abkühlen wurde eine beträchtliche Menge Wasser in denselben gebracht und das Ganze in einem Oelbad der Destil-

lation unterworfen. Zuerst ging eine grofse Menge Aethyläther über, welchem etwas unverändert gebliebener Essigsäureäther beigemischt war. Als die Temperatur in dem Inneren des Digestors über 100° gestiegen war, begann sich das Destillat in einen wässerigen und einen ätherartigen Theil zu scheiden, und wiederholt wurden nun neue Mengen Wasser zugesetzt, bis Nichts mehr von der ätherartigen Flüssigkeit überging. Die letztere wurde von dem wässerigen Theile des Destillats getrennt; sie war ein leichtes strohgelbes Oel von angenehmem Geruch. Sie wurde gewaschen und mittelst Chlorcalcium getrocknet, und dann der fractionirten Destillation unterworfen, bei welcher zunächst noch Spuren von Alkohol, Essigsäureäther und Jodäthyl von den anderen Producten abgeschieden wurden, die nun zwischen 120° und 265° C. siedeten. Es wird am Angemessensten sein, die Bestandtheile dieser Flüssigkeitsmischung in zwei besonderen Abschnitten zu beschreiben, nämlich *1*) die auf der Verdoppelung des Atoms des Essigsäureäthers beruhenden Producte, und *2*) die auf der Ersetzung des Wasserstoffs in dem Methyl des Essigsäureäthers durch Alkoholradicale beruhenden Producte. — Um diese zweierlei Producte mit Erfolg von einander zu trennen und namentlich um die einzelnen Verbindungen von einander zu scheiden, ist es unumgänglich nöthig, mit grofsen Mengen Material zu operiren. Wenn man diefs thut, so erhält man eine beträchtliche Menge der zu der ersten Abtheilung gehörenden Producte, welche zwischen 204 und 208° siedet, während die zu der zweiten Abtheilung gehörenden Producte beträchtlich unterhalb dieser Temperaturen sieden.

α) Untersuchung der Producte, deren Bildung auf der Verdoppelung des Atoms des Essigsäureäthers beruht.

Bei der Analyse dieser Flüssigkeit wurden die folgenden Zahlen erhalten :

I. 0,3920 Grm. gaben 0,9010 CO_2 und 0,3291 H_2O.
II. 0,2772 Grm. gaben 0,6347 CO_2 und 0,2338 H_2O.

Die hieraus folgende Zusammensetzung stimmt sehr genau mit der der Formel $C_9H_{16}O_3$ entsprechenden überein :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	im Mittel
C_9	108	62,79	62,75	62,45	62,60
H_{16}	16	9,22	9,33	9,37	9,35
O_3	48	27,99	—	—	—
	172	100,00.			

Zu der Uebereinstimmung zwischen der gefundenen Zusammensetzung und der nach der angegebenen Formel sich berechnenden kam noch eine Bestimmung der Dampfdichte, bei welcher dieselbe = 6,001 gefunden wurde, während sie sich nach dieser Formel zu 5,94 berechnet. Defsungeachtet ist der in Rede stehende Körper nicht eine einzelne chemische Verbindung, denn nachdem er einige Stunden lang mit wässerigem Kali gekocht worden war, zeigte er den höheren Siedepunkt 210-212°, und die Analyse ergab jetzt für ihn eine der Formel $C_{10}H_{18}O_3$ entsprechende Zusammensetzung :

I. 0,2626 Grm. gaben 0,6184 CO_2 und 0,2308 H_2O.
II. 0,3339 Grm. gaben 0,7896 CO_2 und 0,2924 H_2O.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	im Mittel
C_{10}	120	64,52	64,22	64,49	64,36
H_{18}	18	9,68	9,77	9,73	9,75
O_3	48	25,80	—	—	—
	186	100,00.			

Auf Grund von Betrachtungen, auf welche wir weiter unten ausführlicher eingehen werden, schlagen wir für diesen Körper die Bezeichnung *diäthylacetonkohlensaures Aethyl (ethylic diethacetone carbonate)* vor; die Bildung dieser Verbindung erklärt sich aus den zwei folgenden Gleichungen :

$$2\,C_2\begin{cases}H_3\\O\\OC_2H_5\end{cases} + Na_2 = C_4\begin{cases}H_3\\O\\Na_2\\O\\OC_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O + H_2\,;$$

Essigsäureäther

$$C_4\begin{cases}H_3\\O\\Na_2\\O\\OC_2H_5\end{cases} + 2\,C_2H_5J = C_4\begin{cases}H_3\\O\\(C_2H_5)_2\\O\\OC_2H_5\end{cases} + 2\,NaJ.$$

diäthylacetonkohlens. Aethyl

Das diäthylacetonkohlensaure Aethyl ist eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch und stechendem Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, aber nach allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Sein specifisches Gewicht ist 0,9738 bei 20°. Es siedet zwischen 210 und 212° und destillirt ohne Veränderung über. Die Dampfdichte wurde aus den folgenden Daten zu 6,59 abgeleitet:

Gewicht der Flüssigkeit	0,1978 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	46,01 CC.
Temperatur des Bades	232°
Barometerstand	767 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	76,5 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	15,1 MM.

Nach der oben gegebenen Formel und für eine Condensation auf 2 Volume berechnet sich die Dampfdichte zu 6,43.

Siedende wässerige Lösungen von Kali und Natron wirken kaum auf das diäthylacetonkohlensaure Aethyl ein, aber Barytwasser und Kalkwasser zersetzen es mit grofser Leichtigkeit, und eben so wirken siedende alkoholische Lösungen von Kali und Natron. In allen diesen Fällen scheidet sich das kohlensaure Salz der angewendeten Base aus, während Alkohol und eine leichte ätherartige Flüssigkeit gebildet werden.

Diese Flüssigkeit, vom Alkohol durch wiederholtes Waschen mit Salz und Wasser befreit und mittelst Chlorcalcium getrocknet, siedete zwischen 137,5 und 139°. Bei der Analyse ergab sie eine der Formel $C_7H_{14}O$ entsprechende Zusammensetzung.

0,2075 Grm. gaben 0,5594 CO_2 und 0,2313 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_7	84	73,68	73,52
H_{14}	14	12,28	12,38
O	16	14,04	—
	114	100,00.	

Nach der Bildungsweise und der Analogie mit ähnlichen, weiter unten beschriebenen Körpern ist diese ätherartige Flüssigkeit als ein Keton zu betrachten, und wir schlagen vor, sie als *diäthylirtes Aceton (diethylated acetone)* zu bezeichnen. Ihre rationelle Formel und ihre Beziehungen lassen sich in folgender Weise ausdrücken :

$$\underset{\text{Aceton}}{\left\{\begin{matrix}CMeO\\CH_3\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{diäthyl. Aceton.}}{\left\{\begin{matrix}CMeO\\CAe_2H\end{matrix}\right.}$$

Das diäthylirte Aceton entsteht aus dem diäthylacetonkohlensauren Aethyl bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung gemäfs der Gleichung :

$$\underset{\substack{\text{diäthylaceton-}\\\text{kohlens. Aethyl}}}{C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\O\\(C_2H_5)_2\\O\\OC_2H_5\end{matrix}\right.} + 2\,KHO = C\left\{\begin{matrix}O\\OK\\OK\end{matrix}\right. + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\substack{\text{diäthylirtes}\\\text{Aceton.}}}{C_3\left\{\begin{matrix}H_3\\O\\(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right.}$$

Das diäthylirte Aceton ist eine farblose durchsichtige leichtbewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch nach Campher und dem brennenden und hintennach bitteren Geschmack nach derselben Substanz. Es ist nur sehr wenig löslich in Wasser, aber nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether. Sein specifisches Gewicht ist

0,8171 bei 22°. Es siedet bei 137,5 bis 139°. Eine Bestimmung der Dampfdichte nach Gay-Lussac's Verfahren ergab die folgenden Daten :

Gewicht der Flüssigkeit	0,1930 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	62,0 CC.
Temperatur des Bades	161°
Barometerstand	778 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	39,5 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	15,7 MM.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Dampfdichte zu 3,86; die der Formel $C_7H_{14}O$ theoretisch entsprechende Dampfdichte ist 3,93. — Das diäthylirte Aceton oxydirt sich nicht an der Luft und reducirt auch nicht Silber aus der ammoniakalischen Lösung des salpetersauren Salzes bei dem Kochen mit derselben. Mit der concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium gemischt bildet es eine ölige Verbindung, welche bei 0° kaum Anzeichen von Krystallisation zu erkennen giebt. Es wird bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilösung nicht verändert. Es ist isomer mit Butyron, mit einem von Fittig *) durch Destillation eines Gemisches von Valeraldehyd und Aetzkalk erhaltenen Keton, und mit Oenanthol. Von den beiden ersteren Körpern unterscheidet es sich durch seinen niedrigeren Siedepunkt (138°), da das Butyron bei 144° und Fittig's Keton bei 161 bis 164° siedet, und von dem dritten durch seine Eigenschaften, welche wesentlich die eines Ketons und nicht die eines Aldehydes sind. Die Differenz in der Structur läfst sich für drei von diesen Körpern mit ziemlich grofser Sicherheit durch die folgenden Formeln ausdrücken :

$$\begin{cases} CMeO \\ CAe_2H \end{cases} \qquad \begin{cases} C(C_3H_7)O \\ CAeH_2 \end{cases} \qquad \begin{cases} CHO \\ C(C_5H_{11})H_2 \end{cases}$$

diäthyl. Aceton — Butyron — Oenanthol.

*) Diese Annalen CXVII, 68.

Wir haben oben erwähnt, dafs das diäthylacetonkohlensaure Aethyl durch längeres Kochen mit wässerigem Kali von einem es begleitenden Körper befreit wird. Eine grofse Menge kohlensaures Kalium wird hierbei gebildet und zugleich wird ein flüchtiger Körper von dem Character eines Ketons frei gemacht. Diefs liefs uns vermuthen, dafs in der ursprünglichen Mischung eine niedrigere homologe Verbindung, entstanden durch die Einwirkung von nur 1 Atom Natrium auf 2 Atome Essigsäureäther, enthalten sei — eine Vermuthung, welche in der Zusammensetzung dieser Mischung, wie sie die S. 210 mitgetheilten, zu der Formel $C_9H_{16}O_3$ führenden Analysen ergaben, eine Unterstützung fand, denn diese Zusammensetzung würde einer Mischung des diäthylacetonkohlensauren Aethyls ($C_{10}H_{18}O_3$) mit der niedrigeren homologen Verbindung, äthylacetonkohlensaurem Aethyl ($C_8H_{14}O_3$), nach gleichen Atomen zukommen. Eine weitere Untersuchung der noch nicht mit wässerigem Kali gekochten Mischung bestätigte vollkommen diese Vermuthung; denn durch sorgfältig geleitete fractionirte Destillation gelang es uns, zwei Flüssigkeiten von constantem Siedepunkt von einander zu scheiden, deren eine diäthylacetonkohlensaures Aethyl und die andere *äthylacetonkohlensaures Aethyl (ethylic ethacetone carbonate)* war. Die letztere ergab bei der Analyse eine der Formel $C_8H_{14}O_3$ entsprechende Zusammensetzung :

0,2411 Grm. gaben 0,5387 CO_2 und 0,1944 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_8	96	60,76	60,94
H_{14}	14	8,86	8,96
O_3	48	30,38	—
	158	100,00.	

Die Bildung des äthylacetonkohlensauren Aethyls durch die Einwirkung von Natrium und dann von Aethyljodür auf

Essigsäureäther erklärt sich nach den beiden folgenden Gleichungen *) :

$$4\,C_2\left\{\begin{array}{l}H_3\\ O\\ OC_2H_5\end{array}\right. + Na_2 = 2\,C_4\left\{\begin{array}{l}H_3\\ O\\ Na\\ H\\ O\\ OC_2H_5\end{array}\right. + 2\,C_2H_5OH + H_2$$

Essigsäureäther — natracetonkohlensaures Aethyl — Alkohol.

$$C_4\left\{\begin{array}{l}H_3\\ O\\ Na\\ H\\ O\\ OC_2H_5\end{array}\right. + C_2H_5J = C_4\left\{\begin{array}{l}H_3\\ O\\ C_2H_5\\ H\\ O\\ OC_2H_5\end{array}\right. + NaJ.$$

natracetonkohlensaures Aethyl — äthylacetonkohlens. Aethyl.

Das äthylacetonkohlensaure Aethyl ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch und gewürzhaftem Geschmack. Es ist fast unlöslich in Wasser,

---

*) Während wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, wurden wir durch den Jahresbericht für Chemie u. s. w. damit bekannt, dafs diese Verbindung und die entsprechende mit Methyljodür dargestellte, welche weiter unten erwähnt wird, schon von Geuther untersucht worden waren, der auch das natracetonkohlensaure Aethyl erhalten hat, welches er analysirte und als *Dimethylencarbonäthylenäthernatron* bezeichnete, indem er ihm die Formel

$$\left.\begin{array}{l}CH_2,\ CO_2\\ CH_2,\ CO_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}NaO\\ HO,\ C_2H_4\end{array}$$

(C = 12, O = 8) beilegt. Aus diesem Körper stellte er das äthylacetonkohlensaure Aethyl (*Dimethylencarbonäthylenäther*) durch Behandlung mit Aethyljodür und auch *methylacetonkohlensaures Aethyl* (*Dimethylencarbonmethylenäther*) durch Behandlung mit Methyljodür dar. Unsere analytischen Resultate und Beobachtungen bezüglich der physikalischen Eigenschaften dieser beiden Körper stimmen vollkommen mit den von Geuther für sie angegebenen überein; dafs dieser die Natriumverbindung isolirte, was mit grofsen Schwierigkeiten verbunden ist, läfst die Reaction jetzt so vollständig übersehen, wie es sonst nicht der Fall sein würde.

aber nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist 0,9834 bei 16°. Es siedet bei 195° und destillirt unzersetzt über. Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Data :

Gewicht der Flüssigkeit	0,1993 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	54,09 CC.
Barometerstand	763,5 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	76,0 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	15,7 MM.

Aus diesen Zahlen leitet sich die Dampfdichte zu 5,36 ab; die theoretisch sich berechnende ist 5,45. — Das äthylacetonkohlensaure Aethyl wird — anders sich verhaltend als das diäthylacetonkohlensaure Aethyl, und im Widerspruch mit Geuther's Angabe — durch siedende wässerige Lösungen von Kali und Natron leicht angegriffen, wobei sich das kohlensaure Salz der angewendeten Base, Alkohol und *äthylirtes Aceton* gemäfs der folgenden Gleichung bilden :

$$\underset{\substack{\text{äthylaceton-}\\\text{kohlens. Aethyl}}}{C_4\left\{\begin{array}{l}H_3\\ O\\ C_2H_5\\ H\\ O\\ OC_2H_5\end{array}\right.} + 2\,KHO = C\left\{\begin{array}{l}O\\ OK\\ OK\end{array}\right. + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\substack{\text{äthylirtes}\\\text{Aceton.}}}{C_3\left\{\begin{array}{l}H_3\\ O\\ C_2H_5\\ H_2\end{array}\right.}$$

Noch leichter wird das äthylacetonkohlensaure Aethyl durch wässerige Barytlösung oder alkoholische Kalilösung zersetzt; auch in diesen beiden Fällen bilden sich äthylirtes Aceton und das kohlensaure Salz der angewendeten Base.

Das äthylirte Aceton läfst sich von Alkohol durch wiederholtes Waschen mit Salz und Wasser befreien; im Zustande vollkommener Reinheit wird es am Besten erhalten durch Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natrium und nachherige Abscheidung aus dieser Verbindung. Das in

solcher Weise gereinigte und über Aetzkalk rectificirte Aceton ergab bei der Analyse eine der Formel $C_5H_{10}O$ entsprechende Zusammensetzung.

0,1483 Grm. gaben 0,3799 CO_2 und 0,1575 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_5	60	69,77	69,86
H_{10}	10	11,63	11,80
O	16	18,60	—
	86	100,00.	

Die Formel des äthylirten Acetons läfst sich auf den Radicaltypus in folgender Weise beziehen :

$$C_3\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline C_2H_5\\ H_2\end{array}\right. = C_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ O\\ \hline C_2H_5\\ H_2\end{array}\right. = \left\{\begin{array}{l}CMeO\\ CAeH_2\end{array}\right.$$

Die Beziehungen desselben zum Aceton und zum diäthylirten Aceton erhellen aus den folgenden Formeln :

$\left\{\begin{array}{l}CMeO\\ CH_3\end{array}\right.$	$\left\{\begin{array}{l}CMeO\\ CAeH_2\end{array}\right.$	$\left\{\begin{array}{l}CMeO\\ CAe_2H\end{array}\right.$
Aceton	äthyl. Aceton	diäthyl. Aceton.

Das äthylirte Aceton ist eine farblose, durchsichtige und leichtbewegliche Flüssigkeit, welche stark und angenehm, etwas an Campher erinnernd riecht. Das specifische Gewicht ist 0,8132 bei 13° und 0,8046 bei 22°. Es siedet constant bei 101° (bei 760 MM. Barometerstand) und ergab, nach den im Folgenden mitgetheilten Beobachtungsdaten, die Dampfdichte 2,951, während die theoretisch sich berechnende 2,971 ist.

Gewicht der Flüssigkeit	0,1368 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	55,64 CC.
Temperatur des Bades	124°
Barometerstand	773 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	80 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	15,7 MM.

Das äthylirte Aceton absorbirt weder Sauerstoff aus der Luft noch reducirt es Silber aus ammoniakalischen Lösungen. Es giebt mit concentrirter Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium eine Verbindung, die grofse glänzende, an der Luft ganz beständige Krystalle bildet, und unterscheidet sich dadurch vom diäthylirten Aceton, welches unter denselben Umständen eine ölige Verbindung giebt. Das äthylirte Aceton bleibt bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilösung unverändert. Seine Beziehungen zu zahlreichen isomeren Körpern werden unten besprochen.

β) Untersuchung der Producte, deren Bildung auf der Ersetzung von Wasserstoff in dem Methyl des Essigsäureäthers durch Aethyl beruht.

Dieser Theil des ursprünglichen, durch Einwirkung von Natrium und dann von Aethyljodür auf Essigsäureäther erhaltenen Productes, welcher beträchtlich niedriger als der Theil *α* siedete, wurde wiederholter Rectification unterworfen und auf diese Art grofsentheils zu zwei ätherartigen Flüssigkeiten zerlegt, deren eine zwischen 118 und 122° und die andere zwischen 150 und 157° siedete. Nach mehrstündiger Behandlung dieser Flüssigkeiten mit kochendem Barytwasser, um Spuren von diäthylacetonkohlensaurem und äthylacetonkohlensaurem Aethyl zu beseitigen, war der Siedepunkt der ersteren Substanz ganz constant 119° und der der letzteren 151°.

Die Analyse der ersteren Substanz ergab eine der Formel $C_6H_{12}O_2$ entsprechende Zusammensetzung :

I. 0,1716 Grm. gaben 0,3922 CO_2 und 0,1626 H_2O.

II. 0,2190 Grm. gaben 0,5007 CO_2 und 0,2063 H_2O.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	im Mittel
C_6	72	62,07	62,33	62,35	62,34
H_{12}	12	10,35	10,53	10,47	10,50
O_2	32	27,58	—	—	—
	116	100,00.			

Nach der Formel und den Eigenschaften dieser Verbindung ist sie *Aethylessigsäureäther*.

$$C\begin{cases} C\begin{cases} C_2H_5 \\ H \\ H \end{cases} \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Die Bildung dieser Verbindung aus Essigsäureäther erklärt sich aus den beiden folgenden Gleichungen :

$$\underset{\text{Essigsäureäther}}{2\,C_2\begin{cases} H \\ H \\ H \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases}} + Na_2 = 2\,C_2\begin{cases} Na \\ H \\ H \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases} + H_2;$$

$$C_2\begin{cases} Na \\ H \\ H \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases} + C_2H_5J = \underset{\text{Aethylessigsäureäther}}{C_2\begin{cases} C_2H_5 \\ H \\ H \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases}} + NaJ.$$

Der Aethylessigsäureäther hat alle die Eigenschaften des Buttersäureäthers. Er ist farblos und durchsichtig, und besitzt in Verdünnung mit viel Alkohol den characteristischen Geruch nach Ananas, welcher von dem des Buttersäureäthers unter denselben Umständen nicht zu unterscheiden ist. Sein specifisches Gewicht ist 0,8942 bei 0°, was mit dem des Buttersäureäthers, 0,9019 bei 0° nach Pierre, so nahezu übereinstimmt, als sich nur immer erwarten liefs. Auch der Siedepunkt des Aethylessigsäureäthers (119°) stimmt genau mit dem von Pierre für den Buttersäureäther angegebenen

überein; und auch die Dampfdichte ist die des Buttersäureäthers. Sie wurde aus den folgenden Beobachtungsdaten = 3,96 gefunden, während die sich theoretisch berechnende 4,04 ist.

Gewicht der Flüssigkeit	0,1769 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	57,24 CC.
Temperatur des Bades	148°
Barometerstand	763,5 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	75,7 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	15,7 MM.

Der Aethylessigsäureäther wird durch siedende alkoholische Kalilösung leicht zersetzt, unter Bildung von Alkohol und einem Salze, welches bei der Destillation mit einem kleinen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure eine stark saure ölige Flüssigkeit giebt, die in Wasser ziemlich löslich ist, in hohem Grade den characteristischen Geruch der Buttersäure besitzt und constant bei 161° siedete. Der Siedepunkt der Buttersäure ist von verschiedenen Beobachtern verschieden angegeben worden; Pelouze und Gélis geben für ihn 164° an, Kopp 157° bei 760^{mm} Druck.

Die Analyse der *Aethylessigsäure* ergab eine der Formel

$$C_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\ H_2\\ \hline O\\ OH\end{array}\right.,$$

entsprechende Zusammensetzung :

0,2439 Grm. gaben 0,4862 CO_2 und 0,2030 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_4	48	54,54	54,37
H_8	8	9,09	9,25
O_2	32	36,37	—
	88	100,00.	

Mit Wasser und kohlensaurem Silber gekocht gab die Aethylessigsäure nach einigen Stunden einen Anschufs schöner zweigförmiger nadelartiger Krystalle, die zu grofsen kugeligen Massen verwachsen waren. Diese Krystalle waren nach dem Trocknen im leeren Raume wasserfrei; sowohl die Mutterlauge als auch die Krystalle riechen schwach nach ranziger Butter. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ergab sich entsprechend der Formel :

$$C_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\ H_2\\ \hline O\\ OAg\end{array}\right.$$

0,2738 Grm. gaben 0,2436 CO_2, 0,0889 H_2O und 0,1518 Ag.

	berechnet		gefunden
C_4	48	24,61	24,53
H_7	7	3,59	3,61
Ag	108	55,38	55,44
O_2	32	16,42	—
	195	100,00.	

Wir konnten keinen Unterschied zwischen Aethylessigsäure und Buttersäure finden, und wir geben weiter unten an, welche Gründe uns diese beiden Säuren als identisch betrachten lassen.

Der zweite Theil des Productes β, dessen oben als einer bei 151° siedenden Flüssigkeit erwähnt wurde, ergab bei der Analyse die der Formel des *Diäthylessigsäureäthers*

$$C_2\left\{\begin{array}{l}(C_2H_5)_2\\ H\\ \hline O\\ OC_2H_5\end{array}\right.$$

entsprechende Zusammensetzung :

I. 0,2276 Grm. gaben 0,5523 CO_2 und 0,2279 HO.

II. 0,1839 Grm. gaben 0,4461 CO_2 und 0,1847 HO.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_8	96	66,66	66,18	66,16
H_{16}	16	11,11	11,13	11,16
O_2	32	22,23	—	—
	144	100,00.		

Die Bildung des Diäthylessigsäureäthers aus Essigsäureäther erfolgt gemäfs den beiden folgenden Gleichungen :

$$C_2\left\{\begin{matrix} H_3 \\ \overline{O} \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right. + Na_2 = C_2\left\{\begin{matrix} Na_2 \\ H \\ \overline{O} \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right. + H_2;$$

Essigsäure-äther

$$C_2\left\{\begin{matrix} Na_2 \\ H \\ \overline{O} \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\,C_2H_5J = C_2\left\{\begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ H \\ \overline{O} \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\,NaJ.$$

Diäthylessig-säureäther

Der Diäthylessigsäureäther ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von eigenthümlichem angenehmem Geruch und einem etwas an Pfeffermünze erinnernden Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 0,8822 bei 0°. Er ist unlöslich in Wasser, aber nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether. Er siedet constant bei 151°. Nach seiner Formel kommt ihm die theoretische Dampfdichte 4,98 zu; die Dampfdichte wurde aus den folgenden Beobachtungsdaten = 5,00 gefunden.

Gewicht der Flüssigkeit	0,1697 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	48,23 CC.
Temperatur des Bades	168°
Barometerstand	758 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	109 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	15,7 MM.

Bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung wird der Diäthylessigsäureäther leicht zersetzt, unter Bildung von Alkohol und diäthylessigsaurem Kalium. Bei Destillation des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure geht die Diäthylessigsäure über und schwimmt auf der Oberfläche des zugleich überdestillirten Wassers. Diese Säure röthet Lackmuspapier stark, aber sie ist nur wenig löslich in Wasser; sie riecht eigenthümlich, aber ganz verschieden von der mit ihr isomeren Capronsäure. Mit Wasser und kohlensaurem Silber gekocht giebt sie, nach dem Verdunsten des Filtrats im leeren Raum, schöne farrenkrautartige Krystalle, welche nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier und dem Trocknen im leeren Raum unter Abschlufs des Lichtes vollkommen weifs und seideartig glänzend sind; sie sind sehr elastisch und zeigen eine merkwürdige Aehnlichkeit mit Asbest. In starkem Lichte färben sie sich rasch braun. Ihre Zusammensetzung ergab sich der Formel

$$C_2\begin{cases}(C_2H_5)_2\\H\\O\\OAg\end{cases}$$

entsprechend :

0,1990 Grm. gaben 0,2325 CO_2, 0,0902 HO und 0,0980 Ag.

	berechnet		gefunden
C_6	72	32,28	31,86
H_{11}	11	4,93	5,04
Ag	108	48,43	49,25
O_2	32	14,36	13,85
	223	100,00	100,00.

Das diäthylessigsaure Baryum ist leicht löslich in Wasser und giebt bei dem Verdampfen der Lösung eine schöne krystallinische Masse. Eine Baryumbestimmung ergab in diesem Salze 38,05 pC. Ba; nach der Formel

$$C_4\left\{\begin{array}{l}(C_2H_5)_4 \\ \underline{H_2} \\ O_2 \\ \begin{array}{l}O \\ O\end{array}Ba''\end{array}\right.$$

berechnen sich 37,33 pC. Ba.

Die Diäthylessigsäure unterscheidet sich, wie bereits bemerkt, durch den Geruch von der Capronsäure; die Verbindungen der beiden Säuren lassen sich kaum mit einander verwechseln. So differiren die Siedepunkte des Diäthylessigsäureäthers (151°) und des Capronsäureäthers (162° nach Fehling) um 11°. Auch die specifischen Gewichte dieser beiden Aether sind unter einander merklich verschieden, denn das specifische Gewicht des Capronsäureäthers ist 0,882 bei 18°, während das des Diäthylessigsäureäthers 0,8822 bei 0° ist. Die Silbersalze der beiden Säuren sind unter einander nach ihrer Krystallform, ihrer Löslichkeit in Wasser und ihrer Empfindlichkeit gegen das Licht ganz verschieden. Das capronsaure Silber krystallisirt in breiten und sehr dünnen Tafeln, welche nahezu unlöslich in Wasser und nur wenig empfindlich gegen das Licht sind, während das diäthylessigsaure Silber in zweigartigen Krystallen sich ausscheidet, die in Wasser so löslich wie essigsaures Silber sind und dem Licht ausgesetzt sich rasch braun färben. Wir kommen somit zu der Schlufsfolgerung, dafs diese beiden Säuren nur isomer und nicht identisch sind. Theoretische Betrachtungen, die zu derselben Schlufsfolgerung führen, geben wir weiter unten.

(Der Schlufs dieser Abhandlung folgt in dem nächsten Heft.)

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

28) Ueber Einwirkung des Chlortoluols auf Anilin;

von *M. Fleischer.*

Beim Vermischen des Chlortoluols C_7H_7Cl (Siedepunkt 176°) mit Anilin scheiden sich unter Erwärmung weifse Krystalle ab. Zur Vollendung der Reaction wurde das Chlortoluol (1 Mol.) mit dem Anilin (2 Mol.) 24 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 160° erhitzt; es hatten sich dann salzsaures Anilin und eine $C_{13}H_{13}N$ zusammengesetzte Base nach der Gleichung :

$$C_7H_7Cl + 2\,C_6H_7N = C_6H_7N,\ HCl + C_{13}H_{13}N$$

gebildet, deren vollständige Reinigung mit einigen Schwierigkeiten verknüpft war.

Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich kein Druck in demselben, sein Inhalt trat an Wasser salzsaures Anilin ab, und das ungelöst bleibende Oel verwandelte sich auf Zusatz von Salzsäure in Krystalle, deren Analysen wohl auf die Formel $C_{13}H_{13}N$, HCl hinwiesen, aber auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht vollkommen zu reinigen waren, weil immer theilweise Zersetzung unter Abscheidung der freien Base eintrat. Es wurde daher diese salzsaure Verbindung wieder mit Natronlauge zerlegt und das abgehobene Oel der fractionirten Destillation unterworfen.

Zuerst ging noch etwas Anilin über, dann stieg das Thermometer über 300°, und um eine bei dieser hohen Temperatur zu befürchtende Zersetzung zu verhüten, wurde die Destillation im luftverdünnten Raume bei 0,05^{mm} Quecksilber-

druck zu Ende geführt. Bei weitem die gröfste Menge destillirte jetzt bei 200 bis 210° und 210 bis 220°, während in der Retorte nur ein geringer theerartiger Rückstand blieb. Die mit beiden Destillaten angestellten Analysen wichen jedoch noch von der für die Formel $C_{13}H_{13}N$ berechneten Zusammensetzung ab. Als das zwischen 200 und 220° Uebergegangene längere Zeit einer niedrigen Temperatur ausgesetzt wurde, erstarrte es fast vollständig durch Abscheidung von Krystallen, die durch Pressen zwischen Papier von anhängendem Oel befreit und mehrere Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Bei der Verbrennung derselben lieferten :

1)	0,2720 Grm.	0,8465 CO_2	und	0,1840 H_2O
2)	0,2435 „	0,7560 „	„	0,1595 „
3)	0,1910 „	0,5985 „	„	0,1305 „

Berechnet nach d. Formel $C_{13}H_{13}N$			gefunden 1)	2)	3)
C	156	85,24	84,9	84,7	85,3
H	13	7,10	7,5	7,8	7,6
N	14	7,66	—	—	—
	183	100,00.			

Diese Verbindung $C_{13}H_{13}N$ krystallisirt aus heifsem Weingeist in farblosen vierseitigen Prismen, löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und Weingeist, schmilzt bei 32°, ist aber bei 12° noch nicht wieder erstarrt. Bei gewöhnlichem Luftdruck liegt der Siedepunkt über 310°, bei 0,05^{mm} Quecksilberdruck zwischen 200 und 220°, wie aus dem oben Angeführten hervorgeht. Mit Säuren bilden sich Salze, die sich aber zum Theil in Berührung mit Wasser, oder beim Trocknen über Schwefelsäure oder Kalk zersetzen.

Die rationelle Formel dieser Base mufs ohne Zweifel, wie ihre Bildung angiebt, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N$ geschrieben werden; sie

ist isomerisch mit dem von Hofmann*) beschriebenen Phenyltolylamin, weicht aber in mehreren Eigenschaften wesentlich davon ab. Der Schmelzpunkt der Hofmann'schen Base liegt bei 87°; auch scheint aus der Beschreibung hervorzugehen, dafs diese viel leichter in Krystallen zu erhalten ist. Das Phenyltolylamin Hofmann's liefert mit Salpetersäure übergossen sofort eine blaue Farbe. Die von mir dargestellte Verbindung löst sich in gewöhnlicher Salpetersäure mit gelber, in rauchender mit rother Farbe, und Wasser scheidet aus der Lösung ein Harz ab. Diese Differenzen sind zu bedeutend, als dafs man beide Körper zusammenwerfen könnte, wenn sich auch in den übrigen Eigenschaften grofse Aehnlichkeit zeigt.

Beim Zusammenschmelzen mit Sublimat liefert meine Base Anfangs eine grüne, mit schön blauer Farbe in Alkohol lösliche Masse; wird das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt, so färbt sie sich dunkel und giebt an siedenden Alkohol einen carmoisinrothen Farbstoff ab.

Die salzsaure Verbindung $C_{13}H_{13}N, HCl$ wird durch Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure zur alkoholischen Lösung der Base erhalten. Dieselbe ist leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Aus heifsem Alkohol krystallisirt sie in wohl ausgebildeten, zuerst weifsen Krystallen, die sich jedoch bald grün färben; durch Zusatz von Wasser wird diese Zersetzung zum grofsen Theil gehindert. Auch beim Trocknen über Kalk oder Schwefelsäure tritt grüne Färbung ein. Beim Erhitzen über 100° bildet sich ein Sublimat und blau gefärbte Tröpfchen.

Von den bei 95° getrockneten Krystallen lieferten :

0,268 Grm. 0,6965 CO_2 und 0,155 H_2O.

0,1245 „ 0,082 AgCl.

---

*) Diese Annalen CXXXII, 289.

	Berechnet nach der Formel $C_{13}H_{13}N, HCl$		gefunden
C	156	71,06	70,9
H	14	6,37	6,4
Cl	35,5	16,20	16,3
N	14	6,37	—
	219,5	100,00.	

Mit Platinchlorid geht dieses Salz keine Verbindung ein.

Das *oxalsaure* Salz, $2\,C_{13}H_{13}N, C_2H_2O_4$, erhält man durch Zusatz einer weingeistigen Oxalsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base. Es krystallisirt aus Wasser und Alkohol in blendend weifsen Blättchen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether, schmilzt ohne Zersetzung bei 155⁰ und verändert sich auch nicht beim Trocknen über Schwefelsäure.

0,3370 Grm. gaben 0,9035 CO_2 und 0,201 H_2O.

	Berechnet nach der Formel $2\,C_{13}H_{13}N, C_2H_2O_4$		
C	336	73,68	73,12
H	28	6,14	6,59
O	64	14,04	—
N	28	6,14	—

Ein *Chlorcadmiumsalz*, $C_{13}H_{13}N, CdCl_2$, wurde auf dieselbe Weise wie die oxalsaure Verbindung erhalten. Dasselbe ist leicht löslich in heifsem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in weifsen, seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln; von Wasser wird es unter Abscheidung der freien Base zerlegt, beim Trocknen über Schwefelsäure tritt Bräunung ein.

0,175 Grm. gaben 0,1365 AgCl.

0,1455 „ „ 0,0510 CdO.

Berechnet nach der Formel $C_{13}H_{13}N, CdCl_2$			gefunden
C	156	42,6	—
H	13	3,6	—
N	14	3,8	—
Cd	112	30,6	30,6
Cl	71	19,4	19,3
	366	100,0.	

Um einen weiteren Beleg für die Constitution der Base zu gewinnen, wurde versucht, sie zu äthyliren.

Sie wurde 12 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit Jodäthyl im Ueberschufs auf 140° erhitzt. Das Rohr, welches beim Oeffnen keine Gasentwickelung gab, enthielt ein dunkelgefärbtes Oel, das bei der Destillation erst Jodäthyl lieferte, dann über 300° gefärbt überging und weder zur Krystallisation zu bringen war, noch eine wohl characterisirte Verbindung lieferte.

Besser glückte die Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff durch das Radical der Benzoësäure. Beim Erwärmen der freien Base mit Benzoylchlorür entsteht ein gelblich gefärbtes Oel, das nach dem Waschen mit Wasser und Alkali nach längerem Stehen erstarrt. Aus siedendem Alkohol, worin sie sich leicht löst, krystallisirt die neue Verbindung in sehr gut ausgebildeten sechsseitigen Säulen des klinorhombischen Systems, welche fast unlöslich in Aether sind und bei 104° schmelzen.

Bei der Verbrennung gaben :

0,251 Grm. 0,7685 CO_2 und 0,1365 H_2O.

0,230 „ 0,7015 „ „ 0,1270 „ .

Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$			gefunden 1.	gefunden 2.
C	240	83,6	83,5	83,2
H	17	5,9	6,0	6,1
O	16	5,6	—	—
N	14	4,9	—	—
	287	100,0.		

Mit ganz concentrirter Salpetersäure übergossen schmilzt diese Verbindung, löst sich im Ueberschufs der Säure, und Wasser fällt aus der Lösung eine gelb gefärbte Nitroverbindung, in der wahrscheinlich ein Atom Wasserstoff durch das Radical NO_2 ersetzt ist.

Das Thema zu dieser Arbeit verdanke ich der Güte des Herrn Professor Limpricht, und sage ich demselben dafür, so wie für den bei Ausführung derselben freundlichst gewährten Rath meinen verbindlichsten Dank.

Greifswald, am 5. Februar 1866.

Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium in Halle.

---

3) Ueber das Atropin;

von *W. Lossen.*

Die Formel $C^8H^{15}NO$, welche ich in einer früheren Mittheilung *) für das Tropin aufgestellt habe, ist seitdem von Kraut bestätigt worden, so dafs über die Zusammensetzung dieser Base kein Zweifel mehr besteht. Ueber die Säure, welche neben dem Tropin als Spaltungsproduct des Atropins auftritt, giebt Kraut's letzte Arbeit **) weniger richtigen Aufschlufs. Seine Angaben sind zwar im Wesentlichen richtig, doch ist er durch die Unvollständigkeit seiner Beobachtungen zu falschen Schlüssen geführt worden. Ich habe bereits ge-

---

*) Diese Annalen CXXXI, 43.

**) Daselbst CXXXIII, 87.

legentlich erwähnt *), dafs bei der Spaltung des Atropins durch rauchende Salzsäure nicht eine einzige, sondern ein Gemisch von Säuren erhalten wird, aus welchem ich drei verschiedene Säuren isolirt habe. Die erste derselben, welcher die Formel $C^9H^{10}O^3$ zukommt, will ich Tropasäure nennen; die zweite ist identisch mit Kraut's Atropasäure $C^9H^8O^2$; die dritte ist mit der zweiten isomer, wefshalb ich sie Isatropasäure nennen will.

Die weitere Untersuchung dieser Säuren ergab, dafs die Atropasäure und Isatropasäure aus der Tropasäure dargestellt werden können: und zwar entsteht die Atropasäure bei der Einwirkung von Baryumhydrat auf Tropasäure; die Isatropasäure vorzugsweise bei der Einwirkung von Salzsäure auf Tropasäure. Demnach ist die von Kraut aufgestellte Zersetzungsgleichung:

$$C^{17}H^{23}NO^3 = C^9H^8O^2 + C^8H^{15}NO$$

ein Ausdruck für mehrere auf einander folgende Vorgänge. Das Atropin spaltet sich, sei es durch Baryumhydrat oder durch Salzsäure, zunächst nach der Formel

$$\underset{\text{Atropin}}{C^{17}H^{23}NO^3} + H^2O = \underset{\text{Tropasäure}}{C^9H^{10}O^3} + \underset{\text{Tropin.}}{C^8H^{15}NO.}$$

Die Säure $C^9H^{10}O^3$ verliert bei weiterer Einwirkung genannter Agentien die Elemente des Wassers und wird zu Atropasäure oder Isatropasäure:

$$C^9H^{10}O^3 - H^2O = C^9H^8O^2.$$

Die Zersetzung des Atropins in Tropasäure und Tropin findet demnach, wie die bisher beobachteten entsprechenden Zersetzungen anderer Alkaloïde, unter Aufnahme der Elemente des Wassers statt, während die Gleichung:

$$C^{17}H^{23}NO^3 = C^9H^8O^2 + C^8H^{15}NO$$

einem bis jetzt noch nicht beobachteten, abnormalen Verhalten

---

*) Diese Annalen CXXXIII, 369.

entspräche. Dafs bei Einwirkung von Barytumhydrat auf Atropin zuerst Tropasäure entsteht, geht auch aus Kraut's Untersuchung hervor, welcher, wie ich zeigen werde, tropasaures Calcium erhalten hat, dasselbe aber für wasserhaltiges atropasaures Salz ansah.

Die Isolirung der drei genannten Säuren aus dem Rohproduct, welches bei Einwirkung von Salzsäure auf Atropin entsteht, ihre Trennung und Reindarstellung beruht auf ihrem verschiedenen Verhalten gegen Lösungsmittel. Hat man Atropin mehrere Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 120 bis 130° erhitzt, so findet sich auf dem Boden der Flüssigkeit eine halbflüssige Schicht, welche die Säuren enthält. Weitere Mengen der letzteren scheiden sich ab, wenn man die darüberstehende Lösung von Tropin in concentrirter Salzsäure mit Wasser verdünnt. Was dann neben salzsaurem Tropin noch in der wässerigen Lösung aufgelöst bleibt, ist fast nur Tropasäure, welche durch Aether der Lösung entzogen wird. Wird das ungelöste Gemisch von Säuren mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat behandelt, so lösen sich die Säuren auf. *) Beim Uebersättigen dieser verdünnten Lösung mit Salzsäure fällt die in Wasser so gut wie ganz unlösliche Isatropasäure nieder. In Lösung bleibt die ziemlich leicht lösliche Tropasäure und die Atropasäure; letztere, weil sie bei der Zersetzung des Atropins durch Salzsäure stets nur in geringer Menge gebildet wird. Man entzieht diese beiden Säuren der Lösung durch Aether, verdunstet diesen und behandelt den Rückstand mit Benzin (dem unter 100° siedenden Theil des käuflichen Benzins).

*) Bei einer Darstellung blieb ein halbflüssiger Syrup ungelöst, welcher sich in einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat auflöste, beim Verdünnen aber wieder herausfiel; er wurde nicht weiter untersucht.

Letzteres löst fast nur Atropasäure auf, welche nach dem Verdunsten des Benzins krystallinisch zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser von den letzten Spuren von Tropasäure befreit wird. Die von dem Benzin nicht gelöste Tropasäure selbst wird ebenfalls durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. — Der oben erwähnte Niederschlag von Isatropasäure enthält meist noch eine fast nur halbflüssig auftretende Säure, die ich noch nicht zum Krystallisiren bringen konnte und nicht näher untersucht habe. Sie ist in absolutem Aether leicht löslich, während die Isatropasäure darin schwierig löslich ist. Die Isatropasäure wird daher zu ihrer Reinigung mit wenig absolutem Aether behandelt, sodann in Alkohol gelöst, und diese Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt, worauf die Isatropasäure sich bei ruhigem Stehen in Krystallen absetzt. Durch nochmaliges Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser wird sie rein.

Tropasäure.

Die Tropasäure krystallisirt beim Erkalten heifs gesättigter wässeriger Lösungen in feinen prismatischen Krystallen, welche concentrisch zu halbkugelförmigen, blumenkohlartigen Massen vereinigt sind. Sie ist in Alkohol und Aether löslich, auch in Wasser nicht besonders schwer; 1 Th. Tropasäure löst sich in 49 Th. Wasser von $14^{1}/_{2}{}^{0}$. Sie ist farblos, schmeckt schwach sauer, schmilzt bei 117 bis 118°, und ist zwar ohne Verkohlung, aber doch nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die nachstehenden Analysen sind mit Präparaten von zwei verschiedenen Darstellungen gemacht.

1) 0,2077 Grm. gaben 0,4939 CO^2 und 0,1143 H^2O.

2) 0,2143 Grm., bei 100-110° getrocknet, gaben 0,5108 CO^2 und 0,1195 H^2O.

berechnet für $C^9H^{10}O^3$			gefunden	
			1)	2)
9 C	108	65,06	64,85	65,01
10 H	10	6,02	6,11	6,19
3 O	48	28,92	—	—
	166	100,00		

Tropasaures Calcium. — Das Calciumsalz, welches ich aus ganz reiner Tropasäure (aus derjenigen Portion, auf welche sich vorstehende Analyse Nr. 2 bezieht) dargestellt habe, zeigt die Eigenschaften, welche Kraut (a. a. O.) dem atropasauren Calcium zuschreibt. Es krystallisirt in den von ihm beschriebenen viereckigen Tafeln. Ich habe zwei der von Kraut gemessenen Winkel gemessen, so gut es bei der geringen Dicke der Krystalle möglich war. Den einen fand ich übereinstimmend mit Kraut = 77 bis 78°; den zweiten = 101 bis 102°, während Kraut 106° angiebt; diese Differenz scheint mir nicht erheblich, da beide Winkelmessungen nur ungefähre sind. Dieses Salz ist demnach nicht für die Atropasäure, sondern für die Tropasäure characteristisch. — Die Analyse desselben ergab folgende Resultate :

0,2468 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0375, darauf bei 110 bis 120° noch 0,0015 Grm. oder 15,19 + 0,61 = 15,80 pC.

0,4373 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0659, darauf bei 120° noch 0,0033 Grm., oder 15,07 + 0,75 = 15,82 pC.

Die Formel $C^{18}H^{18}CaO^6 + 4 H^2O$ verlangt 16,29 pC.

Das Salz trübt sich unter Wasserverlust bei längerem Liegen an der Luft, wie bereits von Kraut bemerkt worden ist; es scheint daher wohl möglich, dafs es schon beim Zerreiben eine kleine Menge Wasser verliert.

Das bei 120° getrocknete Salz erleidet bei 160° keine weitere Gewichtsabnahme; bei 180 bis 200° nimmt es wieder an Gewicht ab, und zwar beträgt der Gewichtsverlust mehr

als einem Austreten von 2 H^2O aus einem Molecül des Salzes entsprechen würde, d. h. das Salz wird zersetzt.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab :

0,200 Grm. gaben 0,4280 CO^2 und 0,0004 C (im rückständigen Gemisch von CaO und $CaCO^3$) und 0,0874 H^2O.

0,1671 Grm. gaben 0,0251 CaO.

berechnet für $C^{18}H^{18}CaO^6$			gefunden
18 C	216	58,38	57,88
18 H	18	4,86	4,86
1 Ca	40	10,81	10,73
6 O	96	25,95	—
	370	100,00	

Tropasaures Baryum krystallisirte gut.

Tropasaures Silber wurde durch Fällen des Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber und Umkrystallisiren des Niederschlages aus heifsem Wasser erhalten. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verliert bei 100° nicht an Gewicht, bei 110 bis 120° wird es zersetzt.

0,1913 Grm., bei 100° getrocknet, gaben beim Glühen 0,0755 Ag oder 39,47 pC.; die Formel $C^9H^9AgO^3$ verlangt 39,56 pC.

Atropasäure.

Ich habe bereits angegeben, wie die Atropasäure von der Tropasäure getrennt wird. Die gereinigte Säure zeigte die Zusammensetzung und (soweit sich diefs mit den geringen Mengen, welche bei Einwirkung von Salzsäure auf Atropin entstehen, ermitteln liefs) die Eigenschaften der von Kraut beschriebenen Säure. Ich habe sodann reine Tropasäure (vgl. oben Analyse Nr. 2) mit einer concentrirten Lösung von Barymhydrat 10 bis 12 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf circa 130° erhitzt. Dabei bildet sich atropasaures Baryum, aus welchem die Säure mit ihren characteristischen Eigenschaften abgeschieden wurde. Die Analysen ergaben :

1) 0,1973 Grm. gaben 0,5252 CO^2 und 0,0975 H^2O.

2) 0,1677 Grm. gaben 0,4479 CO^2 und 0,0809 H^2O.

berechnet für $C^9H^8O^2$			gefunden 1)	gefunden 2)
9 C	108	72,97	72,59	72,84
8 H	8	5,41	5,49	5,36
2 O	32	21,62	—	—
	148	100,00		

1) Ist Atropasäure, erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf Atropin.

2) Ist aus Tropasäure durch Baryumhydrat dargestellt.

Atropasaures Calcium. — Zur Darstellung dieses Salzes standen mir nur sehr geringe Mengen der Säure zu Gebot. Sie wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt, die Lösung sodann zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung schieden sich keine Tafeln ab, erst bei ziemlich starker Concentration entstanden kleine nadelförmige Krystalle und der Rest trocknete zu einer undeutlich krystallinischen Masse ein.

0,180 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 110° 0,018 Grm. oder 10,0 pC. Die Formel $C^{18}H^{14}CaO^4 + 2H^2O$ verlangt 9,73 pC.

0,162 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,0278 CaO, entsprechend 12,26 pC. Ca; die Formel $C^{18}H^{14}CaO^4$ verlangt 11,98 pC.; das Salz ist also bei dieser Temperatur wasserfrei.

Auf die Bestimmung des Krystallwassergehaltes lege ich kein Gewicht, da zu derselben keine wohlausgebildeten Krystalle verwendet werden konnten.

Vergleicht man mit den vorstehenden Angaben über Tropasäure und Atropasäure die Beobachtungen Kraut's, so ergiebt sich leicht, daſs er beide Säuren unter den Händen gehabt hat, die Tropasäure jedenfalls als Calciumsalz. Kraut fand, daſs bei 19°,1 1 Th. Atropasäure löslich ist in

692,5 Th. Wasser; bei einer Temperatur, deren genaue Notirung ich zufällig vergessen habe, die aber wahrscheinlich um einige Grade niedriger als 19° war, fand ich 1 Th. Atropasäure löslich in 790 Th. Wasser. Da die Tropasäure, wie ich oben erwähnt habe, bei 14°,5 in 49 Th. Wasser löslich ist, so ist leicht einzusehen, dafs Kraut nach mehrmaligem Umkrystallisiren reine Atropasäure haben mufste. Andererseits ist das Calciumsalz der Tropasäure ausgezeichnet durch seine Krystallform, scheint auch schwerer löslich zu sein als das entsprechende Salz der Atropasäure. Von Kraut's Analysen der Calciumsalze scheinen sich a., b. und c. auf tropasaures Calcium zu beziehen; wie weit das Salz rein war, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls scheint es mir nicht gut möglich, dafs das Salz schon bei 105° theilweise zersetzt werden soll, und dann erst zwischen 190 und 200° den Rest des Krystallwassers verliert, ohne sich zu zersetzen, selbst wenn das letzte Erhitzen im Wasserstoffstrom geschieht. Kraut's Calciumsalz d. scheint dagegen atropasaures Salz gewesen zu sein; es ist nicht angegeben, aber auch nicht wohl anzunehmen, dafs dasselbe ebenfalls gut krystallisirte Tafeln gewesen seien.

Isatropasäure.

Die dritte Säure, welche bei Einwirkung von Salzsäure auf Atropin entsteht, hat zwar die nämliche Zusammensetzung wie die Atropasäure, weicht aber in ihren Eigenschaften bedeutend von derselben ab. In kaltem Wasser ist sie beinahe ganz unlöslich, in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich; auch von absolutem Aether wird sie nur schwierig, von Alkohol weniger leicht als die Atropasäure gelöst. Während die Atropasäure bei 106° schmilzt und bei wenig höherer Temperatur sublimirt, kann die Isatropasäure Stunden lang auf 120° erhitzt werden, ohne an Gewicht im

Geringsten abzunehmen; sie schmilzt bei circa 200° (nicht corr.). Wird ihre alkoholische Lösung durch Wasser gefällt, so setzt sie sich bei ruhigem Stehen in Krystallen ab; die deutlichsten von diesen erschienen unter dem Mikroscop als dünne rhombische Plättchen, deren stumpfe Winkel abgestumpft waren; meist ist eine Anzahl solcher Krystalle zu einem morgensternartigen Häufchen verwachsen.

Die nämliche Säure habe ich erhalten aus reiner Tropasäure, indem dieselbe einige Stunden lang mit concentrirter Salzsäure auf 140° erhitzt wurde. — Die Analysen der Isatropasäure ergaben :

1) 0,2086 Grm. gaben 0,5577 CO^2 und 0,1045 H^2O.

2) 0,190 Grm. gaben 0,5065 CO^2 und 0,0941 H^2O.

berechnet für $C^9H^8O^2$			gefunden 1)	gefunden 2)
9 C	108	72,97	72,91	72,70
8 H	8	5,41	5,57	5,50
2 O	32	21,62	—	—
	148	100,00		

1) Ist Isatropasäure, erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf Atropin.

2) Ist dargestellt aus Tropasäure.

Die Tropasäure ist isomer mit der Phloretinsäure, mit einer von Cannizzaro*) aus Anisalkohol dargestellten Säure, mit der Melilotsäure**), und einem von Hlasiwetz und Barth aus Guajakharz erhaltenen Körper***); die Eigenschaften der letzteren Körper sind wenig bekannt, weichen aber, so weit sie beschrieben sind, von denen der Tropasäure ab. — Die Isatropasäure ist mit der Zimmtsäure eben so wenig

*) Diese Annalen CXVII, 243.

**) Daselbst CXXVI, 257.

***) Daselbst CXXX, 353.

identisch als die Atropasäure. — Bei der Kostbarkeit des Materials ist es nicht meine Absicht, weitere Versuche zur Erklärung dieser Fälle von Isomerie anzustellen. Ich will jedoch untersuchen, ob die Phloretinsäure oder derselben homologe Säuren, z. B. die Salicylsäure, gegen Salzsäure oder Barytmhydrat ein der Tropasäure entsprechendes Verhalten zeigen.

Noch mögen hier einige Beobachtungen über das Verhalten des Atropins gegen Jodäthyl Platz finden. — Wird eine alkoholisch-ätherische Lösung von Atropin mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad erhitzt, so scheidet sich bald ein krystallinischer Niederschlag von Aethylatropiniumjodid aus.

0,6724 Grm. gaben 0,3542 AgJ, entsprechend 28,47 pC. J.

Die Formel $C^{19}H^{28}NO^{3}J$ verlangt 28,54 pC.

Das jodwasserstoffsaure Salz wurde, in Wasser gelöst, durch Digestion mit Chlorsilber in chlorwasserstoffsaures Salz übergeführt. Die Lösung des letzteren giebt mit Platinchlorid einen in kaltem Wasser sehr schwerlöslichen Niederschlag; aus kochendem Wasser umkrystallisirt bildete derselbe orangefarbene Blättchen, unter dem Mikroscop als rhombische Tafeln erscheinend.

0,2139 Grm. Platinsalz gaben 0,3416 CO^2, 0,107 H^2O und 0,0401 Pt.

Berechnet für $2(C^{19}H^{27}NO^{3}, HCl), PtCl^4$			gefunden
38 C	456	43,58	43,56
56 H	56	5,35	5,56
2 N	28	2,68	—
6 O	96	9,17	—
6 Cl	213	20,36	—
1 Pt	197,4	18,86	18,75
	1046,4	100,00	

Die Lösung des Aethylatropiniumjodids wurde mit Silberoxyd vom Jod befreit; die so erhaltene Lösung der freien

Base trocknete über Schwefelsäure zu einem Syrup ein, der auch bei Monate langem Stehen über Schwefelsäure keine Spur von Krystallisation zeigte. Er ist in Wasser leicht löslich, scheint demnach einem Ammoniumoxydhydrat zu entsprechen. Er wurde in Alkohol gelöst, die Lösung auf's Neue mit Jodäthyl im Wasserbade erhitzt. Es schied sich sehr rasch wieder ein jodwasserstoffsaures Salz aus, welches durch Digestion mit Chlorsilber in chlorwasserstoffsaures Salz übergeführt wurde. Die Lösung des letzteren schied auf Zusatz von Platinchlorid Nichts ab; erst als sie ziemlich weit abgedampft und dann mit Alkohol versetzt war, schied sich ein krystallinisches Platinsalz aus. Bei der Analyse desselben gaben 0,2067 Grm. 0,2402 CO^2 und 0,1022 H^2O, entsprechend 31,69 pC. C und 5,49 pC. H. Diese Zahlen entsprechen der Formel des von Kraut (a. a. O.) dargestellten Aethyltropinplatinchlorids, welche 31,99 pC. C und 5,33 pC. H verlangt. Ich habe diefs letztere Salz aus Tropin dargestellt und gefunden, dafs es dem aus Aethylatropiniumoxydhydrat erhaltenen vollkommen gleicht. Bei Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylatropiniumoxydhydrat findet demnach höchst wahrscheinlich eine Spaltung statt, bei welcher neben jodwasserstoffsaurem Aethyltropin Tropasäure und Alkohol oder Tropasäureäther entsteht, nach einer der folgenden Gleichungen :

$$\underset{\text{Aethylatropinium-oxydhydrat}}{C^{19}H^{27}NO^3, H^2O} + C^2H^5J + H^2O = \underset{\text{jodwasserstoffs. Aethyltropin}}{C^{10}H^{19}NO, HJ} + \underset{\text{Tropasäure}}{C^9H^{10}O^3} + C^2H^6O$$

oder

$$C^{19}H^{27}NO^3, H^2O + C^2H^5J = C^{10}H^{19}NO, HJ + \underset{\text{Tropasäureäthyläther}}{C^{11}H^{14}O^3}$$

Da ich ein derartiges Verhalten durchaus nicht erwartet hatte, ging bei dem Versuch selbst das Filtrat vom jodwasserstoffsauren Aethyltropin, welches die Tropasäure oder deren Aether enthalten mufste, verloren. Ich erwähne dieses

Verhalten, weil es vielleicht ein Mittel darbietet, die Tropasäure darzustellen, ohne dafs gleichzeitig Zersetzungsproducte derselben entstehen.

Ueber die Bildung des Acetylens bei unvollständigen Verbrennungen;

von *M. Berthelot* *).

Wie ich gezeigt habe, entsteht das Acetylen aus den meisten organischen Verbindungen, wenn sie längere Zeit der Einwirkung einer die Rothglühhitze erreichenden Temperatur ausgesetzt werden. Ich will hier die Bildung desselben Kohlenwasserstoffs unter einem nicht weniger allgemeinen Umstand besprochen : nämlich bei unvollständiger Verbrennung.

Der Versuch läfst sich mit Gasen — Aethylen C_4H_4, Chloräthyl C_4H_5Cl, Propylen C_6H_6, Methyläther $C_2H_2(C_2H_4O_2)$, Sumpfgas C_2H_4 u. a. — oder leicht flüchtigen Flüssigkeiten — Aethyläther $C_4H_4(C_4H_6O_2)$, Amylen $C_{10}H_{10}$, Amylenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, oder selbst Benzol $C_{12}H_6$, Aceton $C_6H_6O_2$, ameisensaurem Methyl $C_2H_2(C_2H_2O_4)$ — in folgender Weise an-

*) Compt. rend. LXII, 94. Die Priorität der Entdeckung, dafs bei unvollständigen Verbrennungen Acetylen entsteht, reclamirt unter Bezugnahme auf das Bulletin de l'Académie Belge, séance du 14 Janvier 1865 (T. XIX, 2. série, p. 90) de Wilde in Compt. rend. LXII, 400. Dafs diese frühere Wahrnehmung de Wilde's sich auf den Fall der unvollkommenen Verbrennung von Aethylen beschränkt, hebt Berthelot hervor in Compt. rend. LXII, 459.
D. R.

stellen. Man füllt einen etwa 300 CC. fassenden Glascylinder mit dem Gas, oder giebt einige Tropfen der Flüssigkeit in denselben; dann giefst man noch einige CC. ammoniakalische Kupferchlorürlösung hinein, entzündet dann das Gas oder den Dampf und neigt den Glascylinder fast horizontal, indem man ihn dabei zwischen den Fingern dreht, so dafs die Kupferlösung über die ganze innere Fläche ausgebreitet wird; alsbald sieht man die Kupferverbindung des Acetylens sich bilden. Sie entsteht in der nächsten Nähe der Flamme und unterhalb derselben, in der Form eines characteristischen rothen Niederschlags. Der Versuch fällt besonders gut aus bei Anwendung von gewöhnlichem Aether oder von Amylenwasserstoff; es ist ein hübscher Vorlesungsversuch.

Die hierbei sich bildende und in der Form der Kupferverbindung auftretende Menge Acetylen ist offenbar gröfser, als die nur bei Einwirkung der Wärme auf dieselben Substanzen entstehende. Die Menge des wirklich gebildeten Acetylens ist übrigens noch erheblich viel gröfser, als die in der Form der Kupferverbindung zur Anschauung kommende, weil der gröfsere Theil des Acetylens fast sofort und ohne mit dem Reagens in Berührung zu kommen verbrennt. Auch hoffe ich auf diesen Versuch bei angemessener Abänderung desselben ein vortheilhafteres Verfahren zur Darstellung des Acetylens gründen zu können, als die bis jetzt bekannten sind.

Auch das Leuchtgas verhält sich wie die anderen genannten brennbaren Gase, wie man leicht, unter Beachtung der in dem unverbrannten Leuchtgas bereits enthaltenen Spuren von Acetylen, feststellen kann.

Hingegen habe ich die Bildung von Acetylen weder bei Anwendung eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff bewirken können, noch bei der von Wasserstoffgas, welches mit dem Staub von reinem Kohlenstoff beladen war oder als

ein Gasstrom auf einen aus Gaskohle bestehenden Stift geleitet wurde.

Das Acetylen bildet sich nicht allein bei der Verbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Verbindungen in halbgeschlossenen Gefäfsen, sondern es entsteht auch und verbreitet sich in die Luft immer dann, wenn eine organische Verbindung an der Luft unter Bildung von Rufs verbrennt. Es läfst sich diefs leicht in der Art nachweisen, dafs man die Mündung eines verticalen Vorstofses oberhalb der Flamme anbringt, weit genug davon dafs die Verbrennung nicht gehindert wird, und die Gase mittelst eines Apparates absaugt, in welchem Wasser langsam (1 bis 2 Liter in der Minute) ausfliefst. Man läfst auf diese Weise, durch Verdrängung, die Verbrennungsgase einen etwa 1 Liter fassenden trockenen Kolben erfüllen. Nach einigen Minuten giefst man einige Tropfen ammoniakalische Kupferchlorürlösung in den Kolben und sieht nun den characteristischen Niederschlag, wenn auch in viel geringerer Menge als bei den Verbrennungen in halb geschlossenen Gefäfsen, entstehen. Ich habe dieses Resultat namentlich erhalten, indem ich die folgenden Körper in einer kleinen Schale verbrennen liefs : gewöhnlichen Aether, Benzol $C_{12}H_6$, Terpentinöl $C_{20}H_{16}$, zur Beleuchtung dienendes Erdöl, vegetabilisches Oel, Stearinsäure, Naphtalin $C_{20}H_8$.

Die mit Benzol und mit Naphtalin erhaltenen Resultate sind um so beachtungswerther, als es mir bisher nicht gelungen war, diese Kohlenwasserstoffe nur durch Einwirkung der Hitze zu Acetylen umzuwandeln. Man erkennt hier abermals die sehr grofse Beständigkeit des Acetylens, namentlich wenn es mit einer gewissen Menge anderer Gase gemischt ist.

Dieselben Bemerkungen sind anwendbar auf die Verbrennung des Leuchtgases. Die sowohl von der Flamme eines s. g. Schmetterlingsbrenners als von der rufsenden

Flamme eines Bunsen'schen Brenners sich in die Luft verbreitenden Gase enthalten eine sehr merkliche Menge Acetylen. Es erklärt sich hieraus, wefshalb die Räume, in welchen man Gas brennt, oft einen eigenthümlichen Geruch wahrnehmen lassen. Doch übt das in der Luft sich verbreitende Acetylen an sich keinen dem Organismus besonders schädlichen Einflufs aus; ich habe festgestellt, dafs seine Wirkung im Wesentlichen nicht von der der gewöhnlichen Kohlenwasserstoffe verschieden ist. Aber sein Auftreten zeigt unvollkommene Verbrennung an, und bei solcher Verbrennung mufs sich auch eine erhebliche Menge des so giftigen Kohlenoxydgases bilden.

Für die Theorie der Verbrennung ist die allgemeine Bildung des Acetylens nicht ohne Interesse. Zunächst widerspricht sie dem so bestimmt aufgestellten Satze, nach welchem bei der unvollständigen Verbrennung der Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Körper zuerst der Wasserstoff ganz verbrennen und der Kohlenstoff frei werden soll. Aber bei der unvollständigen Verbrennung des Naphtalins $C_{20}H_8$, welches weniger Wasserstoff enthält als das aus ihm sich bildende Acetylen C_4H_2, hat man wohl anzunehmen, dafs mindestens ein Theil des ersteren Kohlenwasserstoffs den Kohlenstoff früher als den Wasserstoff verliere :

$$C_{20}H_8 = 4\,C_4H_2 + C_4.$$

In der Wirklichkeit geht die Verbrennung der Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Verbindungen nicht auf einmal, sondern in einer Reihenfolge von Zersetzungen vor sich. Die ersten unter diesen Zersetzungen lassen besondere und von der eigenthümlichen Art der verbrennlichen Körper abhängige Producte entstehen; man weifs z. B., dafs das erste Product der unvollständigen Verbrennung des Alkohols das Aldehyd ist. Dann kommen allgemeiner auftretende Producte, welche bei allen Verbrennungen entstehen und deren

Bildung der des Wassers und der Kohlensäure vorhergeht. Bisher kannte man als solche allgemeiner auftretende Producte nur den Kohlenstoff und das Kohlenoxyd; die in der vorliegenden Mittheilung dargelegten Versuche lassen das Acetylen hinzufügen.

Ueber eine neue Klasse zusammengesetzter metallhaltiger Radicale;

von *Demselben* *).

I.

Ich habe neue Versuche unternommen zur Aufhellung der Constitution der characteristischen Verbindungen, welche bei der Einwirkung des Acetylens auf die Kupfer- und Silbersalze entstehen. Ich lege hier die ersten Resultate dieser Untersuchungen vor, mir vorbehaltend, sie weiter auszudehnen und zu entwickeln. Ich bespreche zunächst die Kupfer-Verbindungen.

I) Die mittelst der Kupferoxydulsalze erhaltenen Verbindungen leiten sich von einem eigenthümlichen metallhaltigen Radical ab, welchem die Formel C_4Gu_2H **) zukommt, und welches ich als *Cuprosacetyl* bezeichnen werde. Ich habe das Oxyd, die Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindung, das schwefligsaure Salz u. a. dieses Radicals dargestellt.

---

*) Bulletin de la société chimique de Paris, 1866, V, 176.

**) Oder, wenn man lieber will, $\left.\begin{matrix}C_4Gu_2H\\C_4Gu_2H\end{matrix}\right\}$. Gu bedeutet hier das Radical der Kupferoxydulsalze.

Das *Cuprosacetyloxyd* entspricht der Formel $(C_4Gu_2H)O$ *). Man erhält es durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür mittelst Acetylen und wiederholtes Waschen (durch Decantiren) des Niederschlages mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, bis das Product von Chlor frei ist; zuletzt wascht man mit destillirtem Wasser. Man kann auch das rohe Cuprosacetyloxychlorür (vgl. weiter unten) in kalter Salzsäure lösen, die Lösung in Aetzammoniak giefsen und dann wie eben angegeben waschen. — Das Cuprosacetyloxyd ist ein flockiger, bräunlichrother Niederschlag, welcher durch siedende Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Acetylen und Kupferchlorür zersetzt wird. Dasselbe gilt für alle in dem Folgenden beschriebenen Salze. Dieselben Salze werden bei wiederholter Behandlung mit überschüssigem Ammoniak zu Cuprosacetyloxyd. — Wird das Cuprosacetyloxyd mit einer Lösung von schwefliger Säure oder mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, zusammengebracht und zum Kochen erhitzt, so wird es nur langsam und schwierig zersetzt. Durch Salpetersäure wird es unter Oxydation zersetzt. Kocht man es mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium **), so entwickelt es aus derselben langsam Ammoniak.

Das *Cuprosacetylchlorür* erhält man, wenn man Acetylen ganz langsam in eine concentrirte Lösung von Kupferchlorür in Chlorkalium einleitet. Das Gas wird absorbirt, die Flüssigkeit färbt sich gelb, und dann bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher bald krystallinisch wird (ein Doppelsalz von

*) Oder, wenn man dies vorzieht, $(C_4Gu_2H)_2O_2$.

**) Der Versuch wurde vergleichungsweise zu dem Verhalten einer kochenden wässerigen Lösung von Chlorammonium angestellt, welche Spuren von Ammoniak entweichen läfst. Das Cuprosacetyloxyd wirkt in viel bestimmterer Weise.

Cuprosacetylchlorür und Chlorkalium). Wird dieser Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium gewaschen, so ändert sich bald sein Aussehen : er wird orangefarben, purpurfarben, dann dunkelroth. (Diese Veränderung tritt stellenweise schon auf den Wandungen des Glascylinders ein, in welchem man das Acetylen auf die Lösung des Kupferchlorürs in Chlorkalium einwirken läfst.) Wenn die Flüssigkeit kein Kupferchlorür mehr enthält, wascht man noch mit destillirtem Wasser. Das Cuprosacetylchlorür ist unlöslich, dunkler roth als das Oxyd, zersetzbar durch Ammoniak unter Bildung von Oxyd, durch siedende Chlorwasserstoffsäure unter Wiederbildung von Acetylen u. s. w.

Bei Anwendung von Kupferchlorür-Chlorammonium entsteht zuerst ein krystallisirtes Doppelsalz von Cuprosacetylchlorür und Chlorammonium, dessen Färbung dunkeler ist als die der entsprechenden Kaliumverbindung, und welches sich noch rascher zersetzt. Wird es mit concentrirter Chlorammoniumlösung, bis es von löslichen Kupfersalzen frei ist, und dann mit destillirtem Wasser gewaschen, so hinterläfst auch es Cuprosacetylchlorür.

Das *Cuprosacetyloxychlorür* kann erhalten werden, indem man das saure Kupferchlorür, mit schwach überschüssigem Ammoniak neutralisirt, mittelst Acetylen fällt. Man wascht den Niederschlag mit destillirtem Wasser. Der als Kupferverbindung des Acetylens bezeichnete Körper besteht hauptsächlich aus Cuprosacetyloxychlorür. Ueberschüssiges Ammoniak entzieht ihm allmälig das darin enthaltene Chlor. Die im Vorhergehenden angegebenen Thatsachen erklären, wie dieser Niederschlag gleich nach seiner Bildung Chlor und selbst Ammoniak enthalten kann und wie diese Substanzen durch Waschen entzogen werden können.

Das *Cuprosacetylbromür* wird mittelst Acetylen und in Bromkalium gelöstem Kupferbromür dargestellt. Es bildet

sich zuerst, während die Flüssigkeit 1 bis 2 Volume Acetylen absorbirt, ein braunrothes Doppelsalz von Cuprosacetylbromür und Bromkalium. Dann hält die Absorption ein, ohne Zweifel wegen der zersetzenden Wirkung, welche die Umwandlungsproducte des Kupferbromür-Bromkaliums auf den neuen Körper auszuüben streben; denn hierbei wird Bromwasserstoff frei, da das Kupfer aus dem Kupferbromür an die Stelle von Wasserstoff in dem Kohlenwasserstoff tritt. Das Cuprosacetylbromür-Bromkalium verwandelt sich bei dem Waschen (durch Decantiren) mit einer gesättigten Bromkaliumlösung in schwärzlichbraunes Cuprosacetylbromür; das Waschen mufs sehr lange fortgesetzt werden. Wenn die Flüssigkeit kein Kupfersalz mehr enthält, so setzt man das Waschen mit Bromkaliumlösung noch eine Zeit lang fort, und zuletzt wascht man mit destillirtem Wasser. — Läfst man Acetylen auf Kupferbromür-Bromkalium, das mit Ammoniak versetzt ist, einwirken, oder Ammoniak auf Cuprosacetylbromür, so erhält man dunkelrothes, dem Oxychlorür ähnliches *Cuprosacetyloxybromür.*

Das *Cuprosacetyljodür* ist eine schöne zinnoberrothe Verbindung, von viel gröfserer Beständigkeit als die vorhergehenden; man erhält es in entsprechender Weise : aus Acetylen und in Jodkaliumlösung gelöstem Kupferjodür, durch Waschen des sich ausscheidenden Doppelsalzes mit gesättigter Jodkaliumlösung und dann mit destillirtem Wasser. Es sieht ähnlich aus wie Quecksilberjodid, von welchem es sich durch seine Unlöslichkeit in Jodkalium unterscheidet. Bei seiner Bildung scheint gleichfalls zuerst ein orangegelbes Doppelsalz von Cuprosacetyljodür und Jodkalium zu entstehen. Siedende Chlorwasserstoffsäure läfst Acetylen frei werden. Ich habe auch ein ziegelrothes Oxyjodür erhalten.

Ich habe auch ein bräunlichgelbes *Cuprosacetyloxycyanür*, mittelst in Ammoniak gelösten Kupfercyanürs, darge-

stellt*). Ein ziegelrothes *basisches schwefligsaures Cuprosacetyl* wurde mittelst schwefligs. Kupferoxydul-Ammoniaks mit schwachem Ueberschufs von Ammoniak erhalten; dieses Salz wird durch Chlorwasserstoffsäure unter Freiwerden von Acetylen, durch Salpetersäure unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt; es entstand nicht, als ich Cuprosacetyloxyd eine Stunde lang mit wässeriger schwefliger Säure digeriren liefs.

Das *Cuprosacetylsulfür* kann erhalten werden durch Schütteln des Oxyds mit einem Ueberschusse einer wässerigen Lösung von Schwefelwasserstoff und Digeriren mit derselben. Es findet zuerst Einwirkung statt; die Masse schwärzt sich; etwas Acetylen und Kupfersulfür entstehen; dann hält die Einwirkung ein. Dem so dargestellten Cuprosacetylsulfür ist Kupfersulfür beigemengt; bei der Behandlung mit siedender Chlorwasserstoffsäure entwickeln sich Schwefelwasserstoff und Acetylen.

Nach der Ausführung der vorstehenden Versuche über das Acetylen veranlafste mich die Analogie, auch einige ähnliche Versuche über das Allylen anzustellen. Ich konnte nur über eine geringe Menge von dem letzteren Gase disponiren; auch beschränke ich mich auf einige kurze Angaben. — Das Allylen wird sehr reichlich durch Kupferchlorür-Chlorkalium absorbirt; die Flüssigkeit färbt sich gelb; dann scheidet sich ein hellgelber krystallinischer Niederschlag aus. Wird dieser Niederschlag durch Decantiren mit einer Chlorkaliumlösung, dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen, so hält er noch einen beträchtlichen Gehalt an Chlor zurück, was die Existenz eines *Cuprosallylchlorürs* anzuzeigen scheint. — Kupferjodür in Jodkalium gelöst läfst eine ähnliche Reaction stattfinden und zuletzt einen gelben jodhaltigen

*) Reines oder mit Ammoniak versetztes Kupfercyanür-Cyankalium absorbirt das Acetylen nicht in bemerklicher Menge.

Körper entstehen (*Cuprosallyljodür?*). Bei Anwendung von Kupferjodür-Jodkalium, welchem Ammoniak zugesetzt ist, entsteht ein apfelgrüner Niederschlag, welcher sich rasch zu einem gelben, den vorhergehenden ähnlichen Körper umwandelt. Aber dieser Körper enthält gut ausgewaschen kein Jod; er ist ohne Zweifel die gewöhnliche Allylen-Kupferverbindung. Ich habe es bestätigt gefunden, dafs die letztere, mittelst ammoniakalischer Lösung von Kupferchlorür erhalten, kein Chlor zurückhält.

Kehren wir aber zu den Acetylen-Verbindungen zurück. Zwischen den verschiedenen, im Vorstehenden angeführten, vom Acetylen sich ableitenden Verbindungen und den Kupferoxydulsalzen existirt derselbe Parallelismus, welchen man so oft für die Salze der zusammengesetzten metallhaltigen Radicale und die der darin enthaltenen Metalle hervorgehoben hat.

II) Ein ähnlicher Parallelismus findet sich wieder bei der Untersuchung der Silberverbindungen des Acetylens. Diese Verbindungen sind auf ein besonderes Radical, das *Argentacetyl* C_4Ag_2H *), zu beziehen, dessen Formel der des Cuprosacetyls analog ist.

Das *Argentacetyloxyd* $(C_4Ag_2H)O$ kann in der Art erhalten werden, dafs man Acetylen auf eine Lösung von salpetersaurem Silber oder verschiedenen anderen Sauerstoffsalzen dieses Metalls in Ammoniak einwirken läfst, den Niederschlag mit Ammoniak und dann mit destillirtem Wasser wascht u. s. w. Es ist die bisher als Silberverbindung des Acetylens bezeichnete Verbindung **).

---

*) Oder $\left.\begin{matrix} C_4Ag_2H \\ C_4Ag_2H \end{matrix}\right\}$.

**) M. Berend hat bereits auf die Anwesenheit der Elemente des Silberoxydes in dieser Verbindung aufmerksam gemacht.

Das *Argentacetylchlorür* erhält man, indem man Acetylen auf eine Lösung von Chlorsilber in wenig überschüssigem Ammoniak einwirken läfst; der Niederschlag wird mit destillirtem Wasser gewaschen. Er ist weifs und käsig, dem Chlorsilber ähnlich. Durch kochende Salpetersäure wird er zersetzt, unter Bildung von Chlorsilber und ohne dafs eine erhebliche Menge Silber, über die hinaus welche in dem dabei entstandenen Chlorsilber enthalten ist, sich löse, was die Abwesenheit eines Oxychlorürs beweist. Kochende Chlorwasserstoffsäure läfst Acetylen sich wieder bilden. Das Doppelsalz von Chlorsilber und Chlorammonium löst das Acetylen nicht in bemerklicher Weise und giebt damit keinen Niederschlag.

Das *schwefelsaure Argentacetyl* erhält man mittelst ammoniakalischen schwefelsauren Silbers. Es ist ein graulichweifser Niederschlag. Chlorwasserstoffsäure zersetzt ihn unter Bildung von Acetylen, Salpetersäure unter Freiwerden von Schwefelsäure.

Das *phosphorsaure Argentacetyl* ist ein käsiger gelber Niederschlag, welchen man mittelst ammoniakalischen phosphorsauren Silbers erhält; er wird mit destillirtem Wasser gewaschen. Chlorwasserstoffsäure zersetzt ihn unter Bildung von Acetylen und Chlorsilber, Salpetersäure unter Freiwerden der Phosphorsäure.

Eine ammoniakalische Lösung von benzoësaurem Silber gab bei Behandlung mit Acetylen einen gelben Niederschlag, welcher bei dem Auswaschen weifs wurde und zuletzt nur aus Argentacetyloxyd bestand.

Ich will auf die Folgerungen, welche sich aus den hier dargelegten Thatsachen ergeben, nicht ausführlicher eingehen. Nicht nur haben wir hier die ersten Beispiele von zusammengesetzten metallhaltigen Radicalen, welche Silber und Kupfer enthalten, sondern auch die Bildungsweise dieser Radicale

deutet an, dafs die Constitution derselben von der der bereits bekannten Radicale verschieden ist. Die Oxyde des Cuprosacetyls und des Argentacetyls bilden sich wie die metallhaltigen ammoniakalischen Basen (Platinsalze von Gros, Reiset, Raewsky, Palladiumsalze, Kobaltsalze von Fremy, Quecksilbersalze Millon's, angebliche Gold- und Silberamidverbindungen u. a.), durch die directe Einwirkung einer Wasserstoffverbindung auf ein Metallsalz. Die neuen Oxyde repräsentiren in gewisser Hinsicht die dem Ammoniumoxyd analogen Verbindungen :

NH_3	C_4H_2	$C_4\text{Cu}H$	C_4AgH
$(NH_4)O$		$(C_4\text{Cu}H . \text{Cu})O$	$(C_4AgH . Ag)O$ *).

Während sich die organischen Basen von dem Ammoniak und dem Ammonium, also von der Wasserstoffverbindung des Stickstoffs als Fundamentaltypus, durch Substitution eines organischen Radicals an die Stelle von Wasserstoff ableiten; während die bis jetzt bekannten zusammengesetzten metallhaltigen Radicale durch eine ähnliche Substitution auf die Wasserstoffverbindungen der Metalle zu beziehen sind :

*) Vergleicht man C_4AgH und $C_4\text{Cu}H$ mit NH_3, so würden $(C_4AgH . Ag)O$ und $(C_4\text{Cu}H . \text{Cu})O$ der Reiset'schen Base $(NH_3 . Pt)O$ vergleichbar. Mehrere Thatsachen, die ich bei den Reactionen von überschüssigem Acetylen beobachtete, lassen mich die Existenz mehrerer Reihen von Acetylenverbindungen annehmen : z. B. eines Oxydes $[(C_4AgH)_2Ag]O$, das der Base $[(NH_3)_2Pt]O$ vergleichbar wäre. — Diese Thatsachen beziehen sich auf die Einwirkung eines Ueberschusses von Acetylen und in gewissen Fällen auf die eines Ueberschusses von Ammoniak auf die Silbersalze, aus welchen dieses Reagens Silberoxyd (oder Chlorsilber) auszuscheiden strebt. Eine Unterstützung für sie giebt mir die Analyse der von M. Berend erhaltenen Verbindung $C_8Br_3Ag_3, 4\,H_2O_2$, welcher mir die Formel $[C_4AgBr(C_4AgBr . Ag)]Br$ zuzukommen scheint.

Telluräthyl	$(C_4H_5)_2Te_2$	H_2Te_2
Arsenäthyl	$(C_4H_5)_3As$	H_3As
Phosphoräthyl	$(C_4H_5)_2P$	H_2P
Kakodyl	$(C_2H_3)_2As$	H_2As

leiten sich im Gegentheil die neuen Radicale von einem Kohlenwasserstoff durch Substitution von Kupfer oder Silber an die Stelle des Wasserstoffs ab :

Cuprosacetyl	$(C_4CuH . Cu)_2$
Argentacetyl	$(C_4AgH . Ag)_2$
Acetyl	$(C_4H_2 . H)_2$.

Sie sind die Typen einer neuen Klasse von Verbindungen, die sich von Kohlenwasserstoffen ableiten, und deren Zahl sich meiner Ansicht nach wohl vervielfältigen wird.

Verbindungen des Magnesiums und Calciums mit Aluminium.

Da Siliciummagnesium und Siliciumcalcium sich zu Chlorwasserstoffsäure so verschieden verhalten, indem ersteres damit Siliciumwasserstoffgas, letzteres dagegen den orangegelben Körper bildet, den ich Silicon genannt habe, so war auch zu versuchen, wie sich die Verbindungen dieser Metalle mit Aluminium verhalten werden. Es zeigte sich indessen, dafs sie unter Entbindung von Wasserstoffgas zu den gewöhnlichen Chlorüren aufgelöst werden, ohne Bildung einer anderen Aluminium-Verbindung.

Das *Aluminium-Magnesium* wurde durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle unter einer Decke von Kochsalz dargestellt. Bei Anwendung gleicher Aequivalentgewichte (27,5 : 12) wurde eine zinnweifse, äufserst spröde, im Bruch splitterige Masse erhalten, von der Stücke sich bei

Glühhitze entzünden liefsen und wie Magnesium mit weifser Flamme fortbrannten. Bei Anwendung des Verhältnisses von 4 Aeq. Mg und 1 Aeq. Al entstand eine halb geschmeidige Masse, welche, vielleicht durch innig eingeschmolzenes Chlornatrium, die sonderbare Eigenschaft hatte, in Wasser im Verlauf eines Tages ohne Wasserstoffentwickelung zu dünnen Metallblättern zu zerfallen. Beide Legirungen sind offenbar Gemenge, die eine in Salmiaklösung und kalter Natronlage unlösliche bestimmte Verbindung eingeschmolzen enthalten. In Salmiaklösung entwickeln beide heftig Wasserstoffgas unter Abscheidung eines zinnweifsen, stark glänzenden Metallpulvers. Die Lösung enthält viel Magnesia, und die von der an Aluminium reicheren ist stark trübe von einem Magnesia-Aluminat.

Das Metallpulver, durch Schlämmen gereinigt, wurde so lange mit Salmiaklösung erhitzt und nach dem Auswaschen mit Natronlauge stehen gelassen, bis sich fast kein Wasserstoffgas mehr entwickelte. Nach dem Auswaschen und Trocknen mochte es wohl $^1/_3$ bis $^1/_2$ der ganzen Masse ausmachen. Aus so glänzenden Theilchen es bestand, deutliche Krystalle waren darin nicht zu erkennen. Bis zum Glühen erhitzt oder in eine Flamme zerstreut verbrennt es mit dem glänzendsten Funkensprühen, ganz so wie metallisches Uran. In einer engen, fast luftfreien Röhre erhitzt, zeigte es ein lebhaftes Verglimmen unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Diefs konnte natürlich nur von einem beigemengten Hydrat herrühren. Es wurde daher nochmals mit kalter Natronlauge längere Zeit in Berührung gelassen, die sehr viel Thonerde auszog, und nach dem Auswaschen zur Ausziehung von Magnesia wieder mit Salmiak behandelt. Aber obgleich es sein Aussehen nicht verändert hatte, zeigte es beim Erhitzen in einer Röhre noch das heftige Verglimmen unter Wasserstoffentwickelung. Mit heifser Natronlauge konnte es nicht

behandelt werden, weil es damit heftig Wasserstoffgas entwickelt. Es konnte kein Weg aufgefunden werden, um diese Verbindung von dem gleichzeitig entstehenden Hydrat zu befreien und sie zur Analyse rein zu erhalten. Bei einer Analyse, mit Substanz vor Behandlung mit Natronlauge, wurden 16 pC. Verlust erhalten, herrührend von Hydratwasser.

Das *Aluminium-Calcium* wurde durch Zusammenschmelzen von ungefähr gleichen Gewichtstheilen Aluminium und Natrium mit einem grofsen Ueberschufs von Chlorcalcium erhalten. Es bildete wohl geflossene Reguli von bleigrauer Farbe, leicht spaltbar, mit sehr grofsblätterigem Bruch, stark glänzend, von 2,57 spec. Gewicht, in Luft und Wasser unveränderlich. Eine Analyse gab 88,0 Aluminium, 8,6 Calcium und 3,0 Eisen (letzteres aus dem Aluminium) — offenbar ebenfalls ein Gemenge. *W.*

Ueber die Einwirkung von Chlorpikrin und Chloroform auf essigsaures Kali;

von *H. Bassett* *).

Nach Bassett wird Chlorpikrin, mit geschmolzenem essigsaurem Kali und Alkohol in einem zugeschmolzenen Gefäfse auf 100° erhitzt, leicht zersetzt; es wird kein Gas frei, aber viel Chlorkalium bildet sich und die Flüssigkeit wird sauer; bei dem Abkühlen scheidet sich aus ihr ein nadelförmig krystallisirendes Salz aus, nach Bassett's Analyse saures essigsaures Kali $C_4H_7KO_4$; die von diesem Salz

*) Im Auszug aus dem Journal of the Chemical Society [2] III, 31.

getrennte, noch etwas davon gelöst enthaltende Flüssigkeit gab, der Destillation im Wasserbad unterworfen, ein sauer reagirendes, nach Essigäther riechendes alkoholisches Destillat. Für vollständige Zersetzung des Chlorpikrins mufsten auf 1 At. desselben 9 At. essigsaures Kali genommen werden; Bassett giebt für die Zersetzung die Gleichung :

$$\mathrm{CNO_2Cl_3 + 9\,C_2H_3KO_2 + 3\,C_2H_6O}$$
$$\mathrm{= 3\,KCl + KNO_2 + K_2CO_3 + 3\,C_4H_8O_2 + 3\,C_4H_7KO_4}.$$

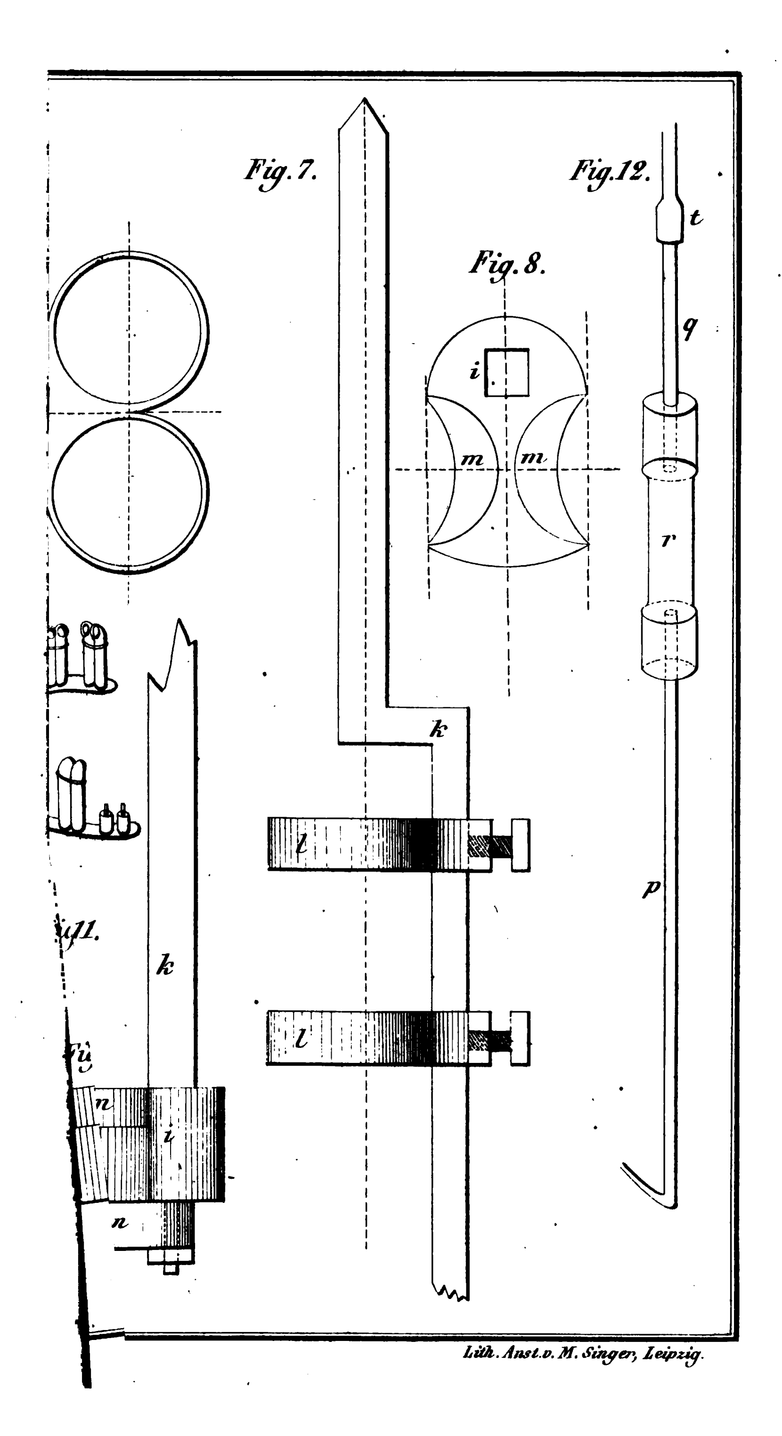
Die Anwesenheit von salpetrigsaurem und kohlensaurem Kali sei in dem ausgeschiedenen Chlorkalium durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen worden.

Chloroform wird bei dem Erhitzen mit essigsaurem Kali und Alkohol bei 100° nur wenig angegriffen, aber bei 125° bildet sich viel Chlorkalium, zugleich auch wieder Essigäther, und saures essigsaures Kali und aufserdem ameisensaures Kali; Bassett giebt die Gleichung :

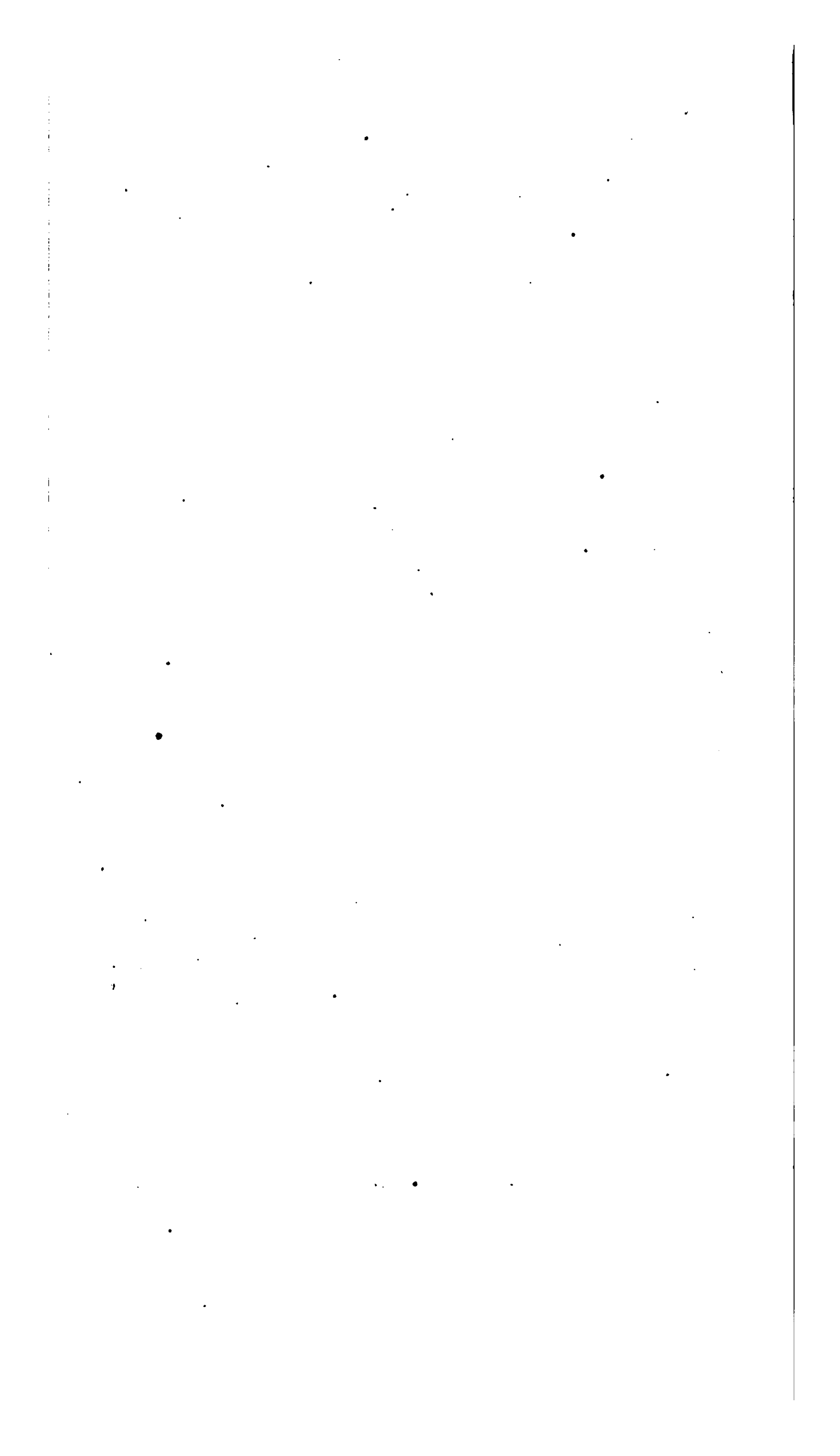
$$\mathrm{CHCl_3 + 6\,C_2H_3KO_2 + 2\,C_2H_6O}$$
$$\mathrm{= 3\,KCl + CHKO_2 + 2\,C_4H_8O_2 + 2\,C_4H_7KO_4}.$$

Bei dem Erhitzen von 1 Th. Chlorpikrin mit 3 Th. Anilin auf 145° trat eine heftige Einwirkung unter Entwickelung von viel Stickgas ein. Dem Product entzog siedendes Wasser einen rothen Farbstoff und das salzsaure Salz einer festen Base, deren Platindoppelsalz 19,76 pC. Platin ergab; für das Platindoppelsalz des Carbotriphenyltriamins berechnen sich 20,01 pC. Platin.

Ausgegeben den 17. Mai 1866.



Lith. Anst. v. M. Singer, Leipzig.



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVIII. Bandes drittes Heft.

Flammenreactionen;

von *R. Bunsen.*

Fast alle Reactionen, welche man mittelst des Löthrohrs erhält, lassen sich, und zwar mit weit gröfserer Leichtigkeit und Präcision, in der Flamme der nicht leuchtenden Lampe unmittelbar hervorbringen. Dabei hat die Lampenflamme vor der Löthrohrflamme noch besondere Eigenthümlichkeiten voraus, die sich zu Reactionen verwerthen lassen, durch welche die kleinsten Spuren mancher neben einander auftretender Stoffe oft noch da mit Sicherheit erkennbar sind, wo das Löthrohr und selbst feinere analytische Mittel den Beobachter im Stiche lassen.

Die Zahl der neuen Reactionen, welche sich auf diese Weise hervorbringen lassen, ist so grofs, dafs ich hier nur die hauptsächlichsten derselben hervorheben kann, und es denen, welche sich mit diesem Gegenstande vertraut machen wollen, überlassen mufs, die hier beschriebenen Methoden nach naheliegenden Analogieen noch weiter in anderen Richtungen zu verfolgen.

I. Die nicht leuchtende Gasflamme und ihre Theile.

Die zu Reactionsversuchen dienende Gaslampe mit nicht leuchtender Flamme, welche Fig. 1 auf Tafel III im $3^1/_2$ mal

verkleinerten Mafsstabe dargestellt ist, mufs in richtigen Dimensionen construirt und namentlich mit einer drehbaren Hülse bei *a* zum Verschliefsen und Oeffnen der Zuglöcher versehen sein, um für jede Gröfse der Flamme den Luftzutritt reguliren zu können. Eben so nöthig ist es, den conischen Schornstein *d d d d*, Fig. 2, aus welchem die Flamme hervorbrennt, von solchen Dimensionen zu wählen, dafs die Flamme vollkommen ruhig und ohne flackernde Bewegung brennt. Fig. 2 zeigt diese Flamme in natürlicher Gröfse. Sie setzt sich aus folgenden drei Hauptttheilen zusammen:

A) *dem dunkelen Kegel a, a, a a*, welcher die kalten, mit ungefähr 62 pC. atmosphärischer Luft gemengten Leuchtgase enthält;

B) *dem Flammenmantel a, c a, b*, der von dem brennenden, mit Luft gemengten Leuchtgase gebildet wird;

C) *leuchtende Spitze a b a*, welche die normal bei geöffneten Zuglöchern brennende Lampe nicht zeigt, und welche jedesmal, wenn sie zu Reactionen benutzt werden soll, durch Zudrehen der Zuglöcher in erforderlicher Gröfse hergestellt wird.

In diesen drei Haupttheilen der Flamme finden sich folgende sechs Reactionsräume:

1) *Die Flammenbasis.* Sie liegt bei *α*. Ihre Temperatur ist eine verhältnifsmäfsig sehr niedrige, da das hier verbrennende Gas durch die von unten zuströmende kalte Luft abgekühlt wird und der kalte Rand des Brennerrohrs eine erhebliche Wärmemenge abführt. Werden Gemenge flammenfärbender Substanzen an diesen Theil der Flamme gebracht, so gelingt es oft, die leichter flüchtigen auf Augenblicke für sich zu verdampfen und dadurch Flammenfärbungen zu erhalten, die bei höheren Temperaturen nicht zum Vorschein kommen, weil sie durch Flammenfärbungen anderer mit verdampfender Stoffe verdeckt werden.

2) *Der Schmelzraum* liegt bei β etwas oberhalb des ersten Drittels der ganzen Flammenhöhe, gleichweit von der äufseren und inneren Begrenzung des Flammenmantels entfernt, wo dessen Dicke am Beträchtlichsten ist. Da in diesem Raume der Flamme die höchste Temperatur herrscht, so benutzt man ihn zur Prüfung der Stoffe auf Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Emissionsvermögen und zu allen Schmelzprocessen in hoher Temperatur.

3) *Der untere Oxydationsraum* liegt im äufseren Rande des Schmelzraumes bei γ und eignet sich besonders zur Oxydation der in Glasflüssen aufgelösten Oxyde.

4) *Der obere Oxydationsraum* bei ε wird durch die obere nicht leuchtende Flammenspitze gebildet und wirkt am Kräftigsten bei völlig geöffneten Zuglöchern der Lampe. Man nimmt in ihm die Oxydation umfangreicherer Proben, das Abrösten flüchtiger Oxydationsproducte und überhaupt alle Oxydationen vor, für welche nicht allzuhohe Temperaturen erforderlich sind.

5) *Der untere Reductionsraum* liegt bei δ im inneren, dem dunkeln Kegel zugekehrten Rande des Schmelzraumes. Da die reducirenden Gase an dieser Stelle noch mit unverbranntem atmosphärischem Sauerstoff gemengt sind, so bleiben hier manche Substanzen, die in der oberen Reductionsflamme desoxydirt werden, unverändert. Dieser Flammentheil gewährt daher sehr werthvolle Kennzeichen, die mit dem Löthrohr nicht erhalten werden können. Er ist besonders geeignet zu Reductionen auf Kohle und in Glasflüssen.

6) *Der obere Reductionsraum* wird durch die leuchtende Spitze η gebildet, welche über dem dunkelen Flammenkegel entsteht, wenn man den Luftzutritt durch allmäliges Schliefsen der Zuglöcher Fig. 1 *a* verringert. Hat man die leuchtende Spitze zu grofs gemacht, so bedeckt sich ein in dieselbe gehaltenes, mit kaltem Wasser gefülltes Proberöhrchen mit

einer Schicht von Kohlenrufs, was niemals der Fall sein darf. Sie enthält keinen freien Sauerstoff, ist reich an abgeschiedener glühender Kohle und besitzt daher viel reducirendere Eigenschaften als die untere Reductionsflamme. Man benutzt sie besonders zur Reduction von Metallen, die man in Gestalt von Beschlägen auffangen will.

II. Methoden der Prüfung in den Reactionsräumen.

A. Verhalten der Stoffe für sich in höheren Temperaturen.

Dasselbe ist eines der wichtigsten Kennzeichen zur Nachweisung und Unterscheidung der Stoffe. Die Möglichkeit, durch die Lampenflamme allein eben so hohe und noch höhere Temperaturen als mit dem Löthrohr hervorzubringen, beruht lediglich darauf, dafs man die wärmestrahlende Oberfläche der zu erhitzenden Körper so klein als möglich macht. Die Vorrichtungen, mit denen man die Proben in die Flamme bringt, müssen daher äufserst klein gewählt werden. Der Platindraht, an welchem man Substanzen erhitzt, darf die Dicke eines Pferdehaars kaum überschreiten und bei *Decimeterlänge nicht mehr als 0,034 Grm. wiegen.* Mit dickeren Drähten würde man vergeblich versuchen, die im Folgenden beschriebenen Prüfungen auszuführen. Proben, die den Platindraht angreifen, oder an dessen benetzter Spitze nicht haften, werden auf einem Asbeststäbchen, deren man Hunderte aus einem mäfsig dicken steifen Faserbündel leicht abspalten kann, in die Flamme gehalten. Auch solche Stäbchen dürfen die Viertelsdicke eines gewöhnlichen Schwefelhölzchens nicht überschreiten. Decrepitirende Stoffe werden auf dem Lampenteller Fig. 3 mit der elastischen Stahlklinge *a* des Messers Fig. 4 zum feinsten Pulver zerdrückt und auf ein befeuchtetes Filtrirpapier-Streifchen von ungefähr 1 Quadratcentimeter Ober-

fläche angesogen. Verbrennt man dieses mit der Platinpincette oder besser zwischen zwei Ringen von haarfeinem Platindraht gefafste Streifchen vorsichtig in der Flamme, so bleibt die Probe in Gestalt einer zusammenhängenden Kruste zurück, die sich nun ohne Schwierigkeit in der Flamme behandeln läfst.

Hat man Körper in einem der Reactionsräume längere Zeit zu erhitzen, so bedient man sich des Stativs Fig. 5. Der an der Trägervorrichtung *A* befestigte Arm *a* ist um den senkrechten Stativstab, gegen welchen er mit einer schwachen Feder, wie bei *B* ersichtlich, angedrückt wird, drehbar und in verticaler Richtung auf und ab verschiebbar. Auf diesen Trägerarm steckt man das Glasröhrchen Fig. 6, an welchem der zu erhitzende feine Platindraht angeschmolzen ist. Asbestfädchen steckt man in die vorn verengerte Glasröhre *b*, Fig. 5, welche sich in der Hülse der Trägervorrichtung *A* vor- und zurückschieben und aufserdem noch eben so an dem Stativ bewegen läfst, wie der an derselben Trägervorrichtung befestigte Arm *a*. Die in gleicher Weise bewegliche Trägervorrichtung *B*, an demselben Stativ Fig. 5, hat einen Halterarm mit Klammer zur Aufnahme von Proberöhrchen, die an einer bestimmten Stelle der Flamme längere Zeit erhitzt werden sollen. Der drehbare kleine Teller *C* ist mit 9 Stiften versehen, welche als Träger für die im Gebrauch befindlichen oder abzulegenden Glasröhren (Fig. 6) dienen. Mittelst dieser Vorrichtungen bringt man einige Stäubchen der zu unternehmenden Proben in die Flamme und beobachtet ihr Verhalten von der niedrigsten bis zur höchsten Temperatur, indem man die Probe nach jedem Wechsel der Temperatur mit der Loupe betrachtet. Man kann bei der Erhitzung 6 Temperaturgrade anwenden, die sich nach der Gluth des feinen Platindrahtes, an dem die Probe in die Flamme gehalten wird, oder den man eigens

zu diesem Zweck in die Flamme bringt, mit hinlänglicher Genauigkeit abschätzen lassen, nämlich:

1. unter der Rothgluth,
2. beginnende Rothgluth,
3. Rothgluth,
4. beginnende Weifsgluth,
5. Weifsgluth,
6. strahlende Weifsgluth.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs man diese Hitzgrade niemals an den Glutherscheinungen der Proben selbst schätzen darf, da das Leuchten *substanziell verschiedener* Stoffe nicht sowohl von der Temperatur, als vielmehr zugleich auch von ihrem specifischen Emissionsvermögen abhängt.

Beim Erhitzen der Proben kommen folgende Erscheinungen in Betracht:

1. *Lichtemission.* — Man prüft die Stoffe auf ihr Emissionsvermögen, indem man sie am Platindraht in die heifseste Stelle des Schmelzraumes bringt. Die Probe ist von schwachem Emissionsvermögen, wenn sie weniger leuchtet als der Platindraht, von mittlerem Emissionsvermögen, wenn beide ungefähr gleichleuchtend erscheinen, und von starkem Emissionsvermögen, wenn der Lichtglanz der Probe den des Platins übertrifft. Die meisten festen Körper glühen mit weifsem Lichte, andere, wie, z. B. die Erbinerde, mit gefärbtem. Einzelne Verbindungen z. B. manche des Osmiums, der Kohle, des Molybdäns u. s. w. verflüchtigen sich und scheiden feinzertheilte feste Körper aus, welche die ganze Flamme leuchtend machen. Gase und Dämpfe zeigen immer ein geringeres Emissionsvermögen als geschmolzene Körper und diese gewöhnlich ein geringeres als feste. Bei den Versuchen ist die Form der geprüften Probe stets anzugeben, da das Emissionsvermögen wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit derselben mit abhängt. So hat z. B. compacte

Thonerde, wie sie aus dem Hydrat durch langsame Temperaturerhöhung erhalten wird, nur ein mittleres Emissionsvermögen, schwammig poröse, durch rasches Glühen des schwefelsauren Salzes dargestellte dagegen ein sehr starkes.

2. *Die Schmelzbarkeit* wird nach den vorerwähnten 6 Gluthtemperaturen bestimmt. Man beobachtet dabei während der gesteigerten Erhitzungen, mit der Loupe, ob die Probe an Volumen schwindet, sich aufbläht, ob sie bei oder über der Schmelzhitze Blasen wirft, ob sie nach dem Erkalten durchsichtig ist, und welche Farbenveränderungen sie während oder nach der Behandlung im Feuer erleidet.

3. *Die Flüchtigkeit* prüft man dadurch, dafs man gleich schwere Perlen der Probe am Platindraht im Schmelzraum der Flamme verdampfen läfst und dabei die Zeit, die zu ihrer Verflüchtigung nöthig ist, am Einfachsten mittelst eines Metronomen, mifst. Der Zeitpunkt, wo die Substanz vollständig in Dampf verwandelt ist, läfst sich sehr genau, oft bis auf Bruchtheile einer Secunde an dem plötzlichen Verschwinden der Flammenfärbung erkennen. Der zur Aufnahme der Perle dienende Platindraht wird, wie Fig. 7 zeigt, in einem Proberohr vor der Luftfeuchtigkeit beim Wägen geschützt. Ist derselbe mit dem ihn umschliefsenden Proberohr ein für allemal auf der Wage tarirt und das Gewicht der zu verflüchtigenden Perle der Tara hinzugefügt, so läfst sich die Abwägung sehr rasch ausführen, indem man die Perle durch Verflüchtigen oder Anschmelzen von Substanzen nach Bedarf leichter oder schwerer macht. Die Versuche werden am Zweckmäfsigsten mit ein Centigramm schweren Proben angestellt. Den Ort im Schmelzraum der Flamme, wo eine möglichst hohe, für die Dauer der vergleichenden Versuche völlig constante Temperatur herrscht, bestimmt man dadurch, dafs man einen feinen, von dem Halterarm Fig. 5*a* getragenen, rechtwinkelig an seine Spitze nach unten umgebogenen Pla-

tindraht langsam durch den Schmelzraum hin- und herführt und an dem Punkte fixirt, wo er am Heftigsten weifsglüht. Die zu verdampfenden Perlen werden jedesmal in gleicher Entfernung unter der Spitze dieses Drahtes auf das Sorgfältigste eingestellt. Dabei hat man darauf zu achten, dafs sich während der Versuche die Dimensionen der Lampenflamme durch Störungen des Gasdrucks nicht erheblich ändern. Zur Mafseinheit für die Flüchtigkeit nimmt man am Bequemsten die Verdampfungszeit von 1 Centigramm Kochsalz. Nennt man diese Verdampfungszeit t_0 und die Verdampfungszeit einer anderen Substanz von gleichem Gewicht t_1, so ist die Flüchtigkeit f dieser Substanz verglichen mit der des Kochsalzes :

$$f = \frac{t_0}{t_1}.$$

Ich gebe als Beispiel die folgenden, von Dr. Hurtzig ausgeführten Versuche, denen ich noch die Flüchtigkeitsbestimmung des Chlorrubidiums und Chlorcäsiums hinzugefügt habe :

	Verdampfungszeit	Flüchtigkeit
Chlornatrium	84,25	1,000
Schwefelsaures Natron .	1267,0	0,066
Kohlensaures Lithion .	736,5	0,114
Schwefelsaures Kali .	665,2	0,127
Kohlensaures Natron .	632,0	0,133
Kohlensaures Kali . .	272,0	0,310
Chlorlithium	114,0	0,739
Chlorkalium	65,4	1,288
Bromnatrium	48,8	1,727
Bromkalium	41,0	2,055
Chlorrubidium	38,6	2,183
Jodnatrium	35,7	2,360
Chlorcäsium	31,3	2,717
Jodkalium	29,8	2,828.

Ich darf nicht unerwähnt lassen, dafs sich das Verhältnifs dieser Zahlen nicht unerheblich ändert, wenn die Verflüchtigungstemperaturen und die Gewichtsmenge der verflüchtigten Substanzen andere werden. Um so auffallender ist es, dafs sich zwischen der Flüchtigkeit und dem Atomgewicht der leichter verdampfbaren analog constituirten Substanzen der aufgeführten Reihe eine angenäherte Relation ergiebt, die man wohl kaum auf Rechnung eines Zufalls wird setzen können. Die folgenden Zahlen zeigen nämlich, dafs bei den ohne Rückstand verdampfbaren Haloïdverbindungen die Flüchtigkeit im umgekehrten Verhältnifs mit dem Atomgewicht wächst. Bezeichnet man mit A das Atomgewicht, mit F die Flüchtigkeit, so ergiebt sich in der That nahezu

$$\frac{F}{A} = \text{Const.}$$

	A	F	$\frac{F}{A}$
Chlorlithium	42,49	0,789	0,0174
Chlornatrium	58,43	1,000	0,0171
Chlorkalium	74,57	1,288	0,0173
Bromnatrium	102,97	1,727	0,0168
Bromkalium	119,11	2,055	0,0173
Chlorrubidium	120,82	2,183	0,0181
Jodnatrium	150,07	2,360	0,0157
Chlorcäsium	168,46	2,717	0,0161
Jodkalium	116,21	2,828	0,0170.

Tropfen von Wasser, Alkohol, Aether und anderen leicht flüchtigen Stoffen, die man am Platindraht in die Flamme bringt, gerathen selbst in dem heifsesten Theile des Schmelzraumes nicht ins Kochen und zeigen daher unter diesen Umständen die Erscheinungen des Leidenfrost'schen Versuches.

4. *Flammenfärbung.* — Viele der in der Flamme flüchtigen Stoffe geben sich durch besondere Lichtarten, welche sie als glühende Gase aussenden, zu erkennen. Diese Fär-

bungen erscheinen in dem oberen Oxydationsraum, wenn die sie erzeugenden Stoffe in den oberen Reductionsraum gebracht werden. Gemenge verschiedener flammenfärbender Stoffe werden in dem kältesten Theile der Flammenbasis geprüft, wo es oft gelingt, die Lichterscheinungen der leichter flüchtigen Stoffe unvermischt mit denen der schwerflüchtigeren auf Augenblicke hervorzubringen.

B. *Oxydation und Reduction der Stoffe.*

Um Substanzen an den Erscheinungen zu erkennen, welche sie bei der Oxydation und Reduction zeigen, und ihre Abscheidung in einer zur weiteren Untersuchung geeigneten Form zu bewirken, wendet man folgende Methoden an:

1. *Reduction im Glasröhrchen.* — Sie wird besonders benutzt um Quecksilber nachzuweisen, oder um Schwefel, Selen, Phosphor u. s. w. in Verbindung mit Natrium oder Magnesium abzuscheiden. Man bereitet sich im Vorrath 2 bis 3 Millimeter weite, gegen 3 Centimeter lange, sehr dünnwandige Glasröhrchen, deren man an 40 aus einem einzigen dünnen gewöhnlichen daumendicken Probirrohr dadurch herstellen kann, dafs man ein solches in der Lampenflamme gleichmäfsig bis zum Erweichen des Glases erhitzt, langsam zu langen Röhren von der geforderten Weite auszieht und diese ausgezogenen, mit dem Schreibdiamanten eingeritzten Röhren in 6 bis 8 Centimeter lange Stücke zerbricht, die man in der Mitte auszieht und an der ausgezogenen Stelle rund schmilzt. Die auf dem Lampenteller Fig. 3 mit der Stahlklinge Fig. 4*a* fein zermalmte Probe wird in diesen Röhrchen entweder mit Kohle und Soda, oder für sich mit Natrium oder auch Magnesium behandelt. Zu dem letzteren verwendet man einige Millimeter lange Enden mäfsig dicken Magnesiumdrahts, die man in die im Glasröhrchen befindliche Probe einsenkt. Das Natrium wird sorgfältig mit Fliefspapier von

Steinöl befreit und zwischen den Fingern zu einem kleinen Cylinder ausgerollt, den man im Röhrchen mit der Probe umgiebt. Als Kohle dient am Besten Terpentinölrufs, den man an einer mit kaltem Wasser gefüllten Porcellanschale sich hat absetzen lassen. Ist das Röhrchen mit der darin befindlichen, von Wasser zuvor völlig befreiten Probe bis zum Schmelzen des Glases erhitzt, wobei gewöhnlich eine Feuererscheinung im Innern desselben sichtbar wird, so zerdrückt man es nach dem Erkalten unter einem Blättchen Papier mit der Stahlklinge auf dem Lampenteller, um die erhaltenen Reductionsproducte weiter zu prüfen.

2. *Reduction im Kohlenstäbchen.* — Sie giebt die Metalle zu Kügelchen geschmolzen oder als schwammige Masse und läfst sich oft noch sicher mit einem Stäubchen der Probe ausführen, das weniger als ein Milligramm wiegt.

Man nähert der Lampenflamme seitlich einen nicht verwitterten Krystall von kohlensaurem Natron und bestreicht mit dem daran entstehenden breiigen Tropfen ein gewöhnliches Schwefelhölzchen bis zu $^3/_4$ seiner Länge. Wird dasselbe darauf langsam in der Lampenflamme um seine Axe gedreht, so bildet sich um das verkohlte Holz eine Kruste von festem kohlensaurem Natron, die bei dem Erhitzen im Schmelzraum der Flamme schmilzt und von der Kohle aufgesogen wird. Man erhält dadurch ein Kohlenstäbchen, das durch seine Sodaglasur vor dem leichteren Verbrennen geschützt bleibt. An die Spitze dieses Stäbchens bringt man die mit einem Tropfen des schmelzenden Sodakrystalls auf der Hand zu einer breiigen Masse mittelst des Messers Fig. 4 gemischte Probe von der Gröfse eines Hirsekorns. Nachdem dieselbe in der unteren Oxydationsflamme zum Schmelzen gebracht, führt man sie durch einen Theil des dunkelen Flammenkegels hindurch in den gegenüberliegenden heifsesten Theil des unteren Reductionsraumes. Der Zeitpunkt,

wo die Reduction vor sich geht, giebt sich durch ein heftiges Aufwallen der Soda zu erkennen, welches man nach einigen Augenblicken dadurch unterbricht, dafs man die Probe am Kohlenstäbchen in dem dunkelen Kegel der Flamme erkalten läfst. Um das abgeschiedene Metall zu isoliren, wird das die Probe enthaltende Ende des Kohlenstäbchens mit den Fingern abgekniffen und mit einigen Tropfen Wasser in einem kleinen glatten Achatmörser zerrieben, wobei die Metallflitterchen meistens schon ohne weitere Abschlämmung der Kohle deutlich zum Vorschein kommen. Zur weiteren Untersuchung lassen sich diese Metallflitterchen leicht durch vorsichtiges wiederholtes Abschlämmen vollständig von Kohle und kohlensaurem Natron befreien und auf einem flachen Glasscherben, den man am Besten aus einer alten zerbrochenen *dünnwandigen* Digerirflasche *) ausgesprengt hat, überspülen und nach dem Abgiefsen und Aufsaugen des Wassers mit Fliefspapier durch mäfsiges Erwärmen im trockenen Zustande erhalten. Einige Zehntel Milligramm der so isolirten Metalle genügen meistens schon, um davon eine Auflösung zu bereiten, die für alle characteristischen Fällungen ausreicht, wenn man die Reagentien in einem hohlen capillaren Glasfaden aufsaugt, milligrammweise zutropft und die dabei eintretenden Vorgänge mit der Loupe beobachtet. Eisen, Kobalt und Nickel, welche im Kohlenstäbchen nicht zu Kugeln schmelzen, werden im Achatmörser mit der Spitze des magnetischen Federmessers Fig. 4*b* aus der mit Wasser zerriebenen Masse ausgezogen, am Messer selbst mit Wasser abgespült und hoch über der Flamme an der Messerspitze getrocknet. Zieht man die fest zwischen dem obersten Gliede des Daumens und dem untersten des Zeigefingers eingeklemmte Messerklinge durch

---

*) Uhrgläser sind dem Zerspringen zu sehr ausgesetzt, um zu solchen Versuchen benutzt werden zu können.

die Finger und nähert man den abgestreiften Metallen die magnetische Messerspitze, so springen sie von der Hand an dieselbe und bilden ein bürstenartiges Büschel, das sich bequem mit der Loupe untersuchen und durch Berührung mit einer geschmolzenen Boraxperle in beliebiger Menge auf diese übertragen läfst. Den am Messer haftenden Rest streicht man auf ein Stückchen Fliefspapier ab, um ihm mit einem Tropfen Säure unter Erwärmen des Papiers über der Flamme zu lösen und mit Reagentien weiter zu prüfen.

3. *Beschläge auf Porcellan.* — Die flüchtigen, durch Wasserstoff und Kohle reducirbaren Elemente lassen sich entweder als solche, oder als Oxyde aus ihren Verbindungen abscheiden und in Gestalt von Absätzen auf Porcellan niederschlagen. Solche Absätze kann man aufserordentlich leicht in Jodide, Sulfide und andere Verbindungen überführen, die sehr characteristische und werthvolle Erkennungsmerkmale abgeben. Die Absätze bestehen in der Mitte aus einer dickeren Schicht, welche nach allen Seiten hin ganz allmälig in einen hauchartigen Anflug übergehen, so dafs man den dickeren Absatz als „Beschlag" von dem dünneren als „Anflug" zu unterscheiden hat. Beide zeigen mit ihren allmäligen Uebergängen alle Farbennuancen, die ihrer Substanz je nach den verschiedenen Graden der Zerkleinerung eigenthümlich sind. Ein Zehntel bis ein Milligramm reicht in vielen Fällen für diese Reactionen aus. Manche derselben übertreffen an Schärfe und Sicherheit die Marsh'sche Arsenikprobe und kommen den spectralanalytischen Methoden an Empfindlichkeit nahe.

Die zu erzeugenden Beschläge sind folgende:

a. *Metallbeschlag* wird erhalten, indem man mit der einen Hand ein Stäubchen der Probe an einen Asbestfaden in die obere nicht zu umfangreiche Reductionsflamme bringt, während man mit der anderen Hand eine mit kaltem Wasser gefüllte,

aufsen glasirte, möglichst dünnwandige, 1 bis 1,2 Decimeter im Durchmesser haltende Porcellanschale dicht über den Asbestfaden in die obere Reductionsflamme hält. Die Metalle scheiden sich als kohlenschwarze, matte oder spiegelnde Beschläge und Anflüge aus. Selbst Blei, Zinn, Cadmium und Zink geben auf diese Weise reducirt Metallanflüge, die dem blofsen Ansehen nach von einer Berufsung des Porcellans durch Kohle nicht zu unterscheiden sind. Mittelst eines Glasstabes mit verdünnter Salpetersäure, die ungefähr 20 pC. wasserfreie Salpetersäure enthält, betropft, zeigen diese Beschläge verschieden leichte Löslichkeit, die als Erkennungsmerkmal dienen kann.

b. *Oxydbeschlag.* — Man hält die mit kaltem Wasser gefüllte Porcellanschale in den *oberen Oxydationsraum* der Flamme und verfährt im Uebrigen, wie bei der Erzeugung von Metallbeschlägen. Wendet man zu dem Versuch nur ein Stäubchen der Probe an, so mufs die Lampenflamme verhältnifsmäfsig verkleinert werden, damit sich die Verflüchtigungsproducte nicht zu weit über die Porcellanfläche verbreiten.

Der Oxydbeschlag wird auf folgende Weise geprüft:

α. Man beobachtet seine Farbe, so wie die seines Anflugs.

β. Man überzeugt sich, ob ein Tropfen Zinnchlorür Reduction bewirkt.

γ. Erfolgt keine Reduction, so fügt man Aetznatron zum Zinnchlorür bis zur Auflösung des gefällten Zinnoxydulhydrats, und sieht, ob nun eine Reduction eingetreten ist.

δ. Man breitet einen Tropfen völlig neutrales salpetersaures Silberoxyd mit Hülfe eines Glasstabes auf dem Beschlage aus und bläst einen ammoniakalischen Luftstrom darauf, welchen man mit einer kleinen, Ammoniakflüssigkeit enthaltenden Spritzflasche erzeugt, bei der das Blasrohr unter

der Flüssigkeit, das Spritzrohr dagegen unter dem Kork mündet. Entsteht ein Niederschlag, so beobachtet man dessen Farbe, und überzeugt sich durch längeres Anblasen von ammoniakalischer Luft oder Zutropfen von Ammoniakflüssigkeit, ob derselbe sich löst, oder welche Veränderungen er sonst dadurch erleidet.

c. *Jodidbeschlag.* — Derselbe wird einfach aus dem Oxydbeschlag dadurch erzeugt, dafs man die erkaltete Schale, an welcher sich letzterer befindet, anhaucht, und auf das weithalsige mit Glasstöpsel gut verschliefsbare Glas Fig. 8 stellt, welches zu rauchender Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure zerflossenen Jodphosphor enthält. Hat die Mischung die Eigenschaft zu rauchen durch Wasseranziehen verloren, so braucht man nur etwas wasserfreie Phosphorsäure zuzusetzen, um sie wieder rauchend zu erhalten. Stärkere, oft aus Jodüren und Jodiden gemischte und defshalb weniger gleichförmige Beschläge lassen sich dadurch hervorbringen, dafs man den Oxydbeschlag mit einer concentrirten Lösung von Jod in Alkohol beräuchert, die man mittelst eines an einen Platindraht befestigten Asbestbündels brennend unter der noch mit Wasser gefüllten Schale hin und her bewegt. Wird dabei etwas wässerige, von Jod gebräunte Jodwasserstoffsäure an der Schale mitcondensirt, so verflüchtigt man dieselbe durch *gelindes* Erwärmen und Anblasen.

Die Prüfung des Beschlags besteht in Folgendem:

α. Man untersucht die Löslichkeit desselben einfach dadurch, dafs man ihn, sobald die Schale erkaltet ist, anhaucht, wobei seine Farbe sich verändert oder ganz verschwindet, indem er sich in der Behauchung löst. Erwärmt man die Schale gelinde oder bläst man aus einiger Entfernung darauf, so kommt der Beschlag durch den die Verdampfung fördernden Luftstrom unverändert wieder zum Vorschein.

β. Man erzeugt die Ammoniakverbindung des Jodids, indem man ammoniakalische Luft darauf bläst und sieht, ob dabei Farbe des Beschlags und Anflugs rasch, langsam oder gar nicht verschwinden, oder ob Farbenveränderungen dadurch herbeigeführt werden. Die verschiedene Färbung erscheint augenblicklich wieder, wenn man die Schale einige Augenblicke auf die Mündung eines mit rauchender Salzsäure gefüllten Gefäfses stellt.

γ. Der Jodidbeschlag giebt aufserdem gewöhnlich mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak, sowie mit Zinnchlorür und Natronhydrat dieselben Reactionen wie der Oxydbeschlag.

d. *Sulfidbeschlag*. — Er wird am Leichtesten aus dem Jodidbeschlag dadurch erzeugt, dafs man auf denselben einen schwefelammoniumhaltigen Luftstrom bläst und das überschüssige Schwefelammonium durch *gelindes* Erwärmen des Porcellans entfernt. Es ist zweckmäfsig, während des Anblasens den sich bildenden Sulfidbeschlag von Zeit zu Zeit zu behauchen. Die mit dem Beschlag anzustellenden Versuche sind folgende :

α. Man überzeugt sich, ob derselbe durch Anhauchen oder Betropfen mit Wasser löslich ist. Oft haben die Sulfidbeschläge ganz gleiche Farbe mit den entsprechenden Jodidbeschlägen, sie unterscheiden sich dann aber gewöhnlich von diesen durch ihre Unlöslichkeit beim Anhauchen.

β. Man untersucht das Sulfid auf seine Löslichkeit in Schwefelammonium, indem man das letztere auf den Beschlag bläst und tropft.

4. *Beschläge am Probirglase*. — Unter Umständen ist es vortheilhaft, den Reductionsbeschlag nicht auf Porcellan, sondern an der unteren Wölbung eines grofsen, zur Hälfte mit Wasser gefüllten Proberohrs Fig. 5 *D* aufzufangen, besonders wenn es sich darum handelt, erheblichere Mengen

des Reductionsbeschlages zu weiteren Versuchen aufzusammeln. Man stellt den feinen Asbestfaden mit der daran haftenden Probe Fig. 5 *d* mittelst der als Halterarm dienenden Glasröhre *b* vor der Lampe so ein, dafs er sich mit der Mitte des oberen Reductionsraums in gleicher Höhe befindet, giebt dann dem Probirglase mit Hülfe des Halterarms *B* eine solche Lage, dafs seine Wölbung dicht über dem Asbestfaden *d* zu stehen kommt. Schiebt man endlich die Lampe unter das Probirglas, so findet sich der Asbestfaden mit der Probe im Reductionsraum. Je nachdem man den Apparat längere Zeit sich selbst überläfst, wobei man die Probe am Asbestfaden nöthigen Falls erneuert, kann man Beschläge von beliebiger Stärke herstellen. Da das Wasser sehr bald ins Kochen geräth, bringt man, um das Stofsen beim Sieden zu vermeiden, mit dem Wasser einige Stückchen Marmor in das Probirglas.

III. Reactionen der Stoffe.

Man ordnet am Zweckmäfsigsten die durch unmittelbare Flammenreactionen erkennbaren Stoffe nach ihrem Verhalten bei der Oxydation und Reduction in folgende Gruppen und Untergruppen :

A. Zu Metall reducirbare flüchtige, als Beschläge abscheidbare Stoffe.

1. In kalter verdünnter Salpetersäure *) kaum lösliche Beschläge : Tellur, Selen, Antimon, Arsenik.
2. In kalter verdünnter Salpetersäure langsam und schwierig lösliche Beschläge : Wismuth, Quecksilber, Thallium.

*) 20 pC. wasserfreie Säure enthaltend.

3. In kalter verdünnter Salpetersäure momentan lösliche Beschläge : Cadmium, Zink, Indium.

B. Keine Beschläge gebende, aber in regulinischer Form abscheidbare Metalle.

1. Bei der Reduction nicht zu Kugeln schmelzbare :
   a. Magnetische : Eisen, Nickel, Kobalt;
   b. nicht magnetische : Palladium, Platin, Rhodium, Iridium.

2. Bei der Reduction zu Kugeln schmelzende : Kupfer, Zinn, Silber, Gold.

C. Als Verbindungen am Leichtesten abscheidbare und erkennbare Stoffe : Wolfram, Titan, Tantal und Niob, Kiesel, Chrom, Vanadin, Mangan, Uran, Schwefel, Phosphor.

Ich lasse nun das specielle Verhalten der in diesen Gruppen aufgeführten Körper folgen :

1. Verhalten der Tellurverbindungen :

a. *Flammenfärbung* : Im oberen Reductionsraum fahl blau, während der darüber befindliche Oxydationsraum grün erscheint.

b. *Verflüchtigung* von keinem Geruch begleitet.

c. *Reductionsbeschlag* schwarz, mit schwarzbraunem Anflug, matt oder spiegelnd; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt carminrothe Lösung gebend.

d. *Oxydationsbeschlag* weifs, wenig oder gar nicht sichtbar; Zinnchlorür färbt ihn von ausgeschiedenem Tellur schwarz, salpetersaures Silberoxyd nach dem Anblasen mit Ammoniak gelblichweifs.

e. *Jodidbeschlag* schwarzbraun mit braunem Anflug; durch Anhauchen vorübergehend verschwindend; durch Anblasen mit Ammoniak leicht bleibend verschwindend und beim gelinden Erwärmen nicht, über Salzsäure dagegen wieder zum Vorschein kommend; durch Zinnchlorür geschwärzt.

f. *Sulfidbeschlag* schwarzbraun bis schwarz; durch Anhauchen nicht verschwindend; durch Anblasen mit Schwefelammonium löslich, beim Erwärmen oder Trockenblasen wieder zum Vorschein kommend.

g. *Im Kohlenstäbchen mit Soda* Tellurnatrium gebend, das auf einer Silbermünze befeuchtet einen schwarzen Fleck erzeugt und, wenn die Probe viel Tellur enthielt, mit Salzsäure unter Ausscheidung von schwarzem Tellur einen Geruch nach Tellurwasserstoff verbreitet.

2. Verhalten der Selenverbindungen:

a. *Flammenfärbung* rein kornblumenblau.

b. *Verflüchtigt* unter Verbreitung des benannten fauligen Selengeruchs verbrennend.

c. *Reductionsbeschlag* ziegelroth bis kirschroth, bald matt, bald spiegelnd, giebt mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt eine schmutzig grüne Lösung.

d. *Oxydbeschlag* weifs; mit Zinnchlorür betropft ziegelroth von ausgeschiedenem Selen; die rothe Farbe wird durch Natronhydrat dunkler; mit salpetersaurem Silberoxyd giebt der Oxydbeschlag eine weifse, wenig sichtbare Färbung, die durch Anblasen mit Ammoniak verschwindet.

e. *Jodidbeschlag* braun, enthält etwas reducirtes Selen und kann daher weder durch Behauchen noch durch Anblasen mit Ammoniak völlig zum Verschwinden gebracht werden.

f. *Sulfidbeschlag* ist gelb bis orangeroth, in Wasser unlöslich, in Schwefelammonium löslich. Da der Sulfidbeschlag aus dem Jodidbeschlag erzeugt wird, so enthält derselbe ebenfalls etwas reducirtes Selen und giebt daher nicht sehr reine Reactionen.

g. *Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen* giebt Selennatrium, das mit einem Tropfen Wasser auf einer Silbermünze einen schwarzen Fleck erzeugt und mit Salzsäure

befeuchtet, wenn die Menge der Probe nicht zu gering war, unter Ausscheidung von rothem Selen einen Geruch nach Selenwasserstoff verbreitet.

3. Verhalten der Antimonverbindungen:

a. *Flammenfärbung* bei Behandlung im oberen Reductionsraum grünlich fahl, von keinem Geruch begleitet.

b. *Reductionsbeschlag* schwarz, bald matt, bald spiegelnd.

c. *Oxydbeschlag* weifs; giebt mit völlig neutralem salpetersaurem Silberoxyd befeuchtet und dann mit Ammoniak angeblasen einen schwarzen Fleck von antimonsaurem Silberoxydul, der mit Ammoniak betropft nicht verschwindet. Wird der Beschlag zuvor über Bromdampf gestellt, so wird die Reaction in Folge der Oxydation der antimonigen Säure zu Antimonsäure nicht mehr hervorgebracht. Der Beschlag wird durch Zinnchlorür mit und ohne Natronhydrat nicht verändert.

d. *Jodidbeschlag* orangeroth, beim Anhauchen verschwindend, beim Trockenblasen oder gelinden Erwärmen wiedererscheinend, mit Ammoniak angeblasen verschwindet er bleibend; über Salzsäuredampf erscheint er wieder; im Uebrigen giebt er dieselben Reactionen wie der Oxydbeschlag.

e. *Sulfidbeschlag* orangeroth; selbst der Anflug ziemlich schwer mit Schwefelammonium zu verblasen; beim Trockenblasen wieder zum Vorschein kommend; in Wasser unlöslich.

f. *Im Kohlenstäbchen mit Soda* keine Masse, die auf Silber eine Schwärzung erzeugt, aber ein sprödes weifses krystallinisches Metallkorn gebend.

4. Verhalten der Arsenikverbindungen:

a. *Flammenfärbung* im oberen Reductionsraum fahl blau, dabei den bekannten Arsenikgeruch verbreitend.

b. *Reductionsbeschlag* schwarz, matt oder glänzend, mit braunem Anflug.

c. *Oxydationsbeschlag* weifs; mit völlig neutralem salpetersaurem Silberoxyd bestrichen und dann mit Ammoniak angeblasen einen citronengelben Niederschlag gebend, der sich mit Ammoniak verblasen läfst. Neben dem gelben Niederschlag entsteht gewöhnlich ein ziegelrother von arsensaurem Silberoxyd, der allein zum Vorschein kommt, wenn man den Beschlag zuvor über Bromdampf behandelt hat. Zinnchlorür mit und ohne Natronhydrat verändert ihn nicht.

d. *Jodidbeschlag* ist eigelb, vorübergehend verhauchbar; mit Ammoniak angeblasen bleibend verschwindend; durch Salzsäuredämpfe unverändert wiedererscheinend.

e. *Sulfidbeschlag* citronengelb, leicht mit Schwefelammonium verblasbar, beim Trockenblasen oder Erwärmen wiedererscheinend; nicht im Wasser löslich oder verhauchbar.

f. *Reduction im Kohlenstäbchen* bringt kein Metallkorn hervor.

5. **Verhalten der Wismuthverbindungen:**

a. *Flammenfärbung* bläulich, nicht characteristisch.

b. *Reductionsbeschlag* schwarz, matt oder spiegelnd; Anflug rufsbraun.

c. *Oxydbeschlag* schwach gelblich; mit salpetersaurem Silberoxyd weder für sich noch mit Ammoniak verändert; mit Zinnchlorür für sich ebenfalls keine Reaction gebend, aber nach Zusatz von Natronhydrat durch gebildetes Wismuthoxydul schwarz werdend.

d. *Jodidbeschlag* ist sehr characteristisch und durch die Schönheit und Mannigfaltigkeit seiner Farbennüancen bemerkenswerth; er ist braun bis schwarzbraun mit einem Stich ins Lavendelblaue, der Anflug geht durch Fleischroth in Morgenroth über, ist leicht zu verhauchen und kommt beim Trockenblasen wieder zum Vorschein; durch Anblasen mit Ammoniak geht der Beschlag durch Morgenroth in Eigelb über und kommt beim Trockenblasen oder Erwärmen mit

kastanienbrauner Farbe wieder zum Vorschein; gegen Zinnchlorür und Natronhydrat verhält er sich wie der Oxydbeschlag.

e. *Sulfidbeschlag* ist umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug, nicht zu verhauchen und nicht in Schwefelammonium löslich.

f. *Im Kohlenstäbchen mit Soda* werden die Wismuthverbindungen zu einem Metallkorn reducirt, das beim Zerreiben glänzende gelbliche Metallflitterchen giebt, die in Salpetersäure löslich sind. Die Lösung giebt mit Zinnchlorür und Natronhydrat schwarzes Wismuthoxydul.

6. **Reactionen der Quecksilberverbindungen :**

a. *Metallbeschlag* ist mäusegrau, unzusammenhängend über die ganze Porcellanschale verbreitet. Will man geringe Spuren Quecksilber reducirt erhalten, so mischt man die trockene Probe mit einem Gemenge von Soda und Salpeter und füllt sie in ein 5 bis 6 Millimeter weites, 10 bis 20 Millimeter langes, dünnwandiges Probirröhrchen, das man an einem Platindraht in der Flamme erhitzt, während die Wölbung der mit Wasser gefüllten Porcellanschale die aufwärts gekehrte Mündung des Röhrchens berührt. Ist die Quecksilbermenge erheblicher, so erhält man das Metall in Gestalt kleiner, unter der Loupe erkennbarer Kugeln, die sich beim Abwischen mit benetztem Fliefspapier zu gröfseren Kugeln vereinigen.

b. *Oxydbeschlag* läfst sich nicht hervorbringen.

c. *Den Jodidbeschlag* erhält man auf folgende Weise. Der angehauchte Metallbeschlag wird auf die Mündung eines weithalsigen Glases, Fig. 8, das feuchtes Brom enthält, gestellt. Er wird zuerst schwarz und verschwindet darauf, aber erst *nach längerer Zeit*, indem er in Quecksilberbromid übergeht. Wird die Schale jetzt über rauchende Jodwasserstoffsäure gestellt, so erscheint der höchst characteristische

carminrothe Quecksilberjodidbeschlag, oft noch von dem gelben Jodürbeschlag begleitet, welche beide nicht verhauchbar sind und mit Ammoniak angeblasen nicht verschwinden.

d. *Sulfidbeschlag* schwarz, nicht verhauchbar und nicht in Schwefelammonium löslich.

e. *Mit Soda im Kohlenstäbchen* keine Reaction gebend.

7. Verhalten der Thalliumverbindungen:

Da sich noch einige Millionstel Milligramm Thallium durch den Spectralapparat erkennen lassen, so kommt man wohl selten in den Fall, dieses Metall noch auf anderem Wege nachzuweisen. Ich gebe daher nur der Vollständigkeit wegen die folgenden Reactionen.

a. *Flammenfärbung* hellgrasgrün.

b. *Metallbeschlag* schwarz mit kaffeebraunem Anflug.

c. *Oxydbeschlag* farblos; durch Zinnchlorür für sich und mit Natronhydrat keine Veränderung; durch salpetersaures Silberoxyd mit und ohne Ammoniak ebenfalls keine Reaction.

d. *Jodidbeschlag* citronengelb, nicht verhauchbar, nicht mit Ammoniak zu verblasen oder zu lösen.

e. *Der Sulfidbeschlag* aus dem Oxydbeschlag erzeugt, ist schwarz mit blaugrauem Anflug, nicht löslich in flüssigem Schwefelammonium.

f. *Im Kohlenstäbchen mit Soda.* — Zum weifsen ductilen Metallkorn reducirbar, das an der Luft schnell anläuft und von Salzsäure schwierig angegriffen wird.

Aufser den betrachteten, der Gruppe A, 2 angehörenden Metallen giebt es noch zwei andere, das Zinn und das Molybdän, welche derselben Gruppe zugezählt werden könnten. Die Reduction dieser beiden Substanzen läfst sich aber nicht mit allen Verbindungen hervorbringen und geht wegen der geringen Flüchtigkeit dieser Metalle nur schwierig von Statten, so dafs man dieselben besser den Gruppen B, 2, B, 1, b zu-

zählt, da sie durch die für diese Gruppen characteristischen Reactionen am Leichtesten erkannt werden können.

8. Verhalten der Bleiverbindungen:

a. *Sie färben die Flamme fahl blau.*

b. *Reductionsbeschlag* schwarz, matt oder spiegelnd.

c. *Oxydbeschlag* hell ochergelb; Zinnchlorür giebt keine Reaction, auch nicht nach Zusatz von Natronhydrat; salpetersaures Silberoxyd erzeugt weder für sich, noch mit Ammoniak angeblasen oder befeuchtet eine Färbung.

d. *Jodidbeschlag* eigelb bis citronengelb, durch Anhauchen und Befeuchten nicht löslich; durch Anblasen mit Ammoniak verschwindend und beim Erwärmen wieder zum Vorschein kommend.

e. *Sulfidbeschlag* durch Braunroth in Schwarz; durch Anblasen und Befeuchten mit Schwefelammonium nicht löslich.

f. *Im Kohlenstäbchen mit Soda* graues, sehr weiches ductiles Metallkorn gebend; das Korn löst sich ziemlich schwierig, aber vollständig in nicht zu concentrirter Salpetersäure zu einem weifsen, leicht krystallisirenden Salze, das im Wasser löslich ist und durch Schwefelsäure, von der man einige Milligramme mit einer capillaren Pipette zutropft, weifs gefällt wird.

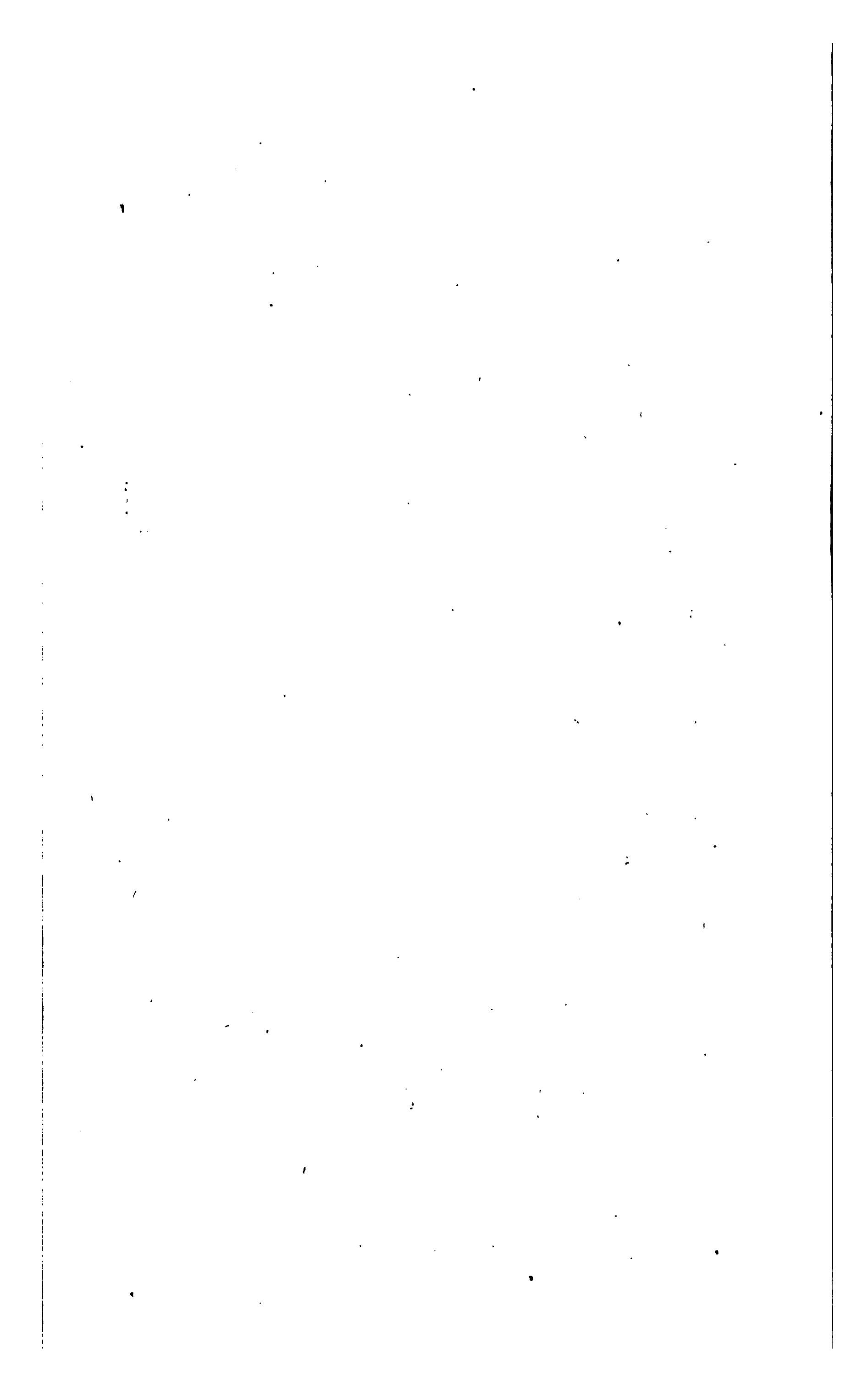
9. Verhalten der Cadmiumverbindungen:

a. *Metallbeschlag* schwarz, mit starkem braunem Anflug.

b. *Oxydbeschlag.* — Braunschwarz durch Braun in einen weifsen, daher nicht sichtbaren Anflug von Cadmiumsuboxyd übergehend; der letztere wird durch Zinnchlorür weder für sich, noch nach Zusatz von Natronhydrat verändert; dagegen erzeugt salpetersaures Silberoxyd ohne Ammoniak auf demselben eine blauschwarze Färbung von reducirtem Cadmiummetall, die sehr characteristisch ist und durch Ammoniak nicht verschwindet.

Elemente. Zu Bd. CXXXVIII, S. 282 gehörig.

	Me lag u.	Sulfidbeschlag und Anflug.	Sulfidbeschlag mit NH_4S.	
Te	S bra r.	Schwarz bis schwarzbraun.	Vorübergehend verschwindend.	
Se	Ki zieg bar.	Gelb bis Orange.	Orange, dann vorübergehend verschwindend.	Stoffe, deren Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure kaum löslich.
Sb	S brau r.	Orange.	Vorübergehend verschwindend.	
As	S brau r.	Citronengelb.	Vorübergehend verschwindend.	
Bi	S bis r cken sta- .	Umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug.	Nicht verschwindend.	
Hg	Gra end me r.	Schwarz.	Nicht verschwindend.	Stoffe, deren Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure schwer löslich.
Tl	S brau bar.	Schwarz mit bläulichgrauem Anflug.	Nicht verschwindend.	
Pb	S end bra r.	Durch Braunroth in Schwarz.	Nicht verschwindend.	
Cd	S bra	Citronengelb.	Nicht verschwindend.	Stoffe, deren Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure momentan löslich.
Zn	S bra	Weifs.	Nicht verschwindend.	
Sn	S bra ifs.	Weifs.	Nicht verschwindend.	



c. *Jodidbeschlag* weifs, durch Ammoniak keine Färbung annehmend.

d. *Sulfidbeschlag* citronengelb, in flüssigem Schwefelammonium nicht löslich.

e. *Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen.* — Das Metall wird auf diese Weise wegen seiner Flüchtigkeit nur schwierig und unvollständig zu silberweifsen ductilen Kügelchen reducirt.

10. Verhalten der Zinkverbindungen:

a. *Metallbeschlag* schwarz, mit braunem Anflug.

b. *Oxydbeschlag* weifs und daher unsichtbar. Um ihn zu prüfen, wischt man ihn auf ein quadratcentimetergrofses, mit Salpetersäure benetzten Stückchen nicht zu feinen Filtrirpapiers, fafst dasselbe zwischen zwei 3 Millimeter weiten Ringen von feinem Platindraht und verbrennt es. Geschieht die Verbrennung des Papiers in der oberen Oxydationsflamme bei möglichst niedriger Temperatur, so bildet die Asche ein ungefähr 1 Quadratmillimeter grofses weifses festes Blättchen, das ohne zu schmelzen geglüht werden kann, und während des gelinden Erhitzens citronengelb, beim Erkalten aber wieder weifs erscheint; wird dieses Blättchen mit einigen Milligrammen sehr verdünnter Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, so erscheint es nach dem Erkalten sehr schön grün gefärbt. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dafs sich dieselbe Reaction auch mit dem Metallbeschlage hervorbringen läfst. Zinnchlorür mit und ohne Natron, so wie salpetersaures Silberoxyd mit und ohne Ammoniak bringen keine Reaction hervor.

c. *Jodidbeschlag* weifs, weder für sich, noch nach dem Anhauchen mit Ammoniak leicht erkennbar.

d. *Sulfidbeschlag* ebenfalls weifs, weder für sich, noch mit Schwefelammonium befeuchtet deutlich erkennbar.

e. *Reduction im Kohlenstäbchen* gelingt wegen der Flüchtigkeit des Zinks nicht.

11. Verhalten der Indiumverbindungen:

Das Indium wird am Leichtesten und Sichersten mit dem Spectralapparat erkannt. Ich gebe daher hier nur der Vollständigkeit wegen die Reactionen desselben.

a. *Flammenfärbung* intensiv rein indigblau.

b. *Metallbeschlag* schwarz mit braunem Anflug, bald matt, bald spiegelnd, durch Salpetersäure momentan verschwindend.

c. *Oxydbeschlag* gelblich weifs, kaum sichtbar; mit Zinnchlorür und Silberlösung keine Reaction gebend.

d. *Jodidbeschlag* ebenfalls gelblich, fast weifs, mit und ohne Ammoniak, wenn er nur schwach ist, nicht sichtbar.

e. *Sulfidbeschlag* gleichfalls gelblich, fast weifs, wenig sichtbar, mit Schwefelammonium unverändert.

f. *Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen* erfolgt schwierig und giebt silberweifse ductile, in Salzsäure langsam lösliche Kügelchen.

In der beigehefteten Tabelle finden sich die Beschläge der bisher betrachteten Elemente übersichtlich zusammengestellt.

12. Verhalten der Eisenverbindungen:

a. *Reduction im Kohlenstäbchen* giebt keine Metallkörner, oder ductile, metallglänzende Flitterchen; das fein zerriebene Metall bildet am magnetischen Messer eine schwarze nicht metallglänzende Bürste; dieselbe giebt, auf Papier abgestrichen, mit Salpetersäure und etwas Salzsäure betropft, beim Erwärmen über der Flamme einen gelben Fleck, der mit Blutlaugensalz befeuchtet eine tief blaue Färbung von Berlinerblau annimmt. Der ursprüngliche gelbe Fleck mit Natronlösung befeuchtet und dann einige Augenblicke in das Glas mit Bromdampf gehängt, giebt beim nochmaligen Befeuchten mit Natronlauge keinen Superoxydfleck.

b. *Boraxperle.* — Oxydationsflamme heifs gelb- bis braunroth, kalt gelb bis braungelb; Reductionsflamme bouteillengrün.

13. Verhalten der Nickelverbindungen :

a. *Reduction im Kohlenstäbchen.* — Beim Zerreiben der Kohle weifse glänzende ductile Metallflitterchen gebend, die am magnetischen Messer eine Bürste bilden. Das Metall giebt auf Papier mit Salpetersäure eine grüne Lösung, die nach dem Betropfen mit Natronlauge, Einhängen in Bromdampf und abermaliges Betupfen mit Natronlauge in einen braunschwarzen Fleck von Nickelsuperoxyd übergeht. Die Asche des durch Abspülen von Natronlauge befreiten Papiers kann noch zur Boraxperlenreaction benutzt werden.

b. *Boraxperle.* — Oxydationsflamme : schmutzig violett graubraun. Obere Reductionsflamme : grau von metallischem Nickel, das sich oft zu silberweifsem Nickelschwamm vereinigt, während die Perle farblos wird.

14. Verhalten der Kobaltverbindungen :

a. *Reduction im Kohlenstäbchen.* — Beim Zerreiben der Kohle, wie Nickel, ductile weifse glänzende Metallflitterchen gebend, die an der Spitze des magnetischen Messers eine Bürste bilden. Das auf Papier abgestrichene Metall giebt mit Salpetersäure betropft eine rothe Lösung, die mit Salzsäure befeuchtet nach dem Trocknen einen grünen Fleck erzeugt, der beim Befeuchten wieder verschwindet. Das Papier mit Natronlösung in Bromdampf gebracht und nochmals mit Natronlösung befeuchtet zeigt einen braunschwarzen Fleck von Kobaltsuperoxyd. Die Reaction ist schon mit einigen Zehntel Milligramm des Metalls sehr deutlich. Das Papier kann ebenfalls nach Abspülen der Natronlösung verascht und zur Färbung der Boraxperle verwandt werden.

b. *Boraxperle.* — In der Oxydationsflamme tiefblaue Perle, die in der unteren Reductionsflamme nicht verändert

wird. Die Perle längere Zeit in der kräftigsten oberen Reductionsflamme für sich oder besser noch mit Chlorplatinammonium behandelt wird unter Abscheidung von Kobalt oder Kobaltplatin völlig, aber erst nach langer Einwirkung entfärbt.

15. Palladiumverbindungen :

a. Am feinen Platindraht mit Soda in der oberen *Oxydationsflamme* werden die Palladiumverbindungen zu einer grauen, dem Platinschwamm gleichenden Masse reducirt, die im Achatmörser zerrieben silberweifse, glänzende ductile Metallflitterchen giebt. Die auf einen Glasscherben gespülten getrockneten Flittern lösen sich mit rothbrauner Farbe in Salpetersäure. Setzt man ein Tröpfchen Cyanquecksilberlösung zu der Flüssigkeit, so erhält man durch Aufblasen von Ammoniak einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich in zugetropftem Ammoniak löst. Nach dem Eindampfen und Kochen mit Königswasser giebt die zu einem Tröpfchen eingedampfte Flüssigkeit einen schmutzig orangegelben krystallinischen Niederschlag von Chlorpalladiumammonium.

b. *Die Lösung des Palladiums* wird durch Zinnchlorür je nach dem Zusatz desselben blau, grün und braun gefärbt.

16. Platinverbindungen :

a. Geben in der oberen *Oxydationsflamme* mit Soda am feinen Platindraht geglüht ebenfalls eine graue schwammige Masse, die sich im Achatmörser zu glänzenden, silberweifsen ductilen Metallflittern zerreiben läfst. Diese sind in Salpetersäure für sich und in Salzsäure für sich unlöslich, werden aber durch Königswasser, wenn das Platin rein war, mit hellgelber, wenn es Rhodium, Iridium oder Palladium enthielt mit bräunlichgelber Farbe aufgelöst. Die Lösung giebt mit Cyanquecksilberlösung versetzt und mit Ammoniak angeblasen keinen weifsen flockigen, sondern sogleich einen

hellgelben krystallinischen Niederschlag von Chlorplatinammonium.

b. Zinnchlorür färbt Platinlösungen gelbbraun.

17. **Iridiumverbindungen** werden gleichfalls in der *oberen Oxydationsflamme* mit Soda geglüht zu Metall reducirt, das im Achatmörser zerrieben ein graues, nicht glänzendes und nicht im Mindesten ductiles Pulver bildet. Dieses ist nicht nur in Salpetersäure oder Salzsäure, sondern auch in Königswasser völlig unlöslich.

18. **Rhodiumverbindungen** unterscheiden sich von den Iridiumverbindungen nur dadurch, dafs das in Königswasser unlösliche Metallpulver mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, theilweise oxydirt wird und eine rosenroth gefärbte Lösung giebt.

19. **Osmiumverbindungen** geben in der Oxydationsflamme flüchtige Osmiumsäure von chlorartig stechendem, die Augen reizendem Geruche.

20. **Goldverbindungen.** — Ist Gold nur spurenweise mit erheblichen Massen Gangart gemengt, so läfst es sich nur nach dem alten Verfahren der Goldprobe *) concentriren und auffinden. Sonst erkennt man noch einige Zehntel Milligramm durch Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen. Das dabei erhaltene gelbe glänzende ductile Metallkorn läfst sich in der Achatschale zu goldglänzenden Flitterchen zerreiben. Diese lösen sich nicht in Salzsäure oder Salpetersäure, aber ziemlich leicht in Königswasser zu einer hellgelben Lösung. Wird dieselbe in ein Streifchen von Fliefspapier aufgesogen und mit Zinnchlorür betupft, so entsteht Goldpurpur. Der Rest auf dem Glasscherben färbt sich mit Eisenvitriollösung

*) C. F. Plattner's Probierkunst, bearb. v. Th. Richter, 1865, S. 541.

braun von ausgeschiedenem Golde, während die Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte blau erscheint.

21. **Verhalten der Silberverbindungen.** — Kommt Silber spurenweise in Schlacken oder complicirten Erzgemengen vor, so läfst es sich ebenfalls nur nach dem alten bisher üblichen Verfahren des Abtreibens nachweisen *). Sind die Silberverbindungen nicht mit einer allzugrofsen Menge fremder Stoffe gemischt, so kann man selbst verschwindend kleine Mengen derselben durch Behandlung mit Soda im Kohlenstäbchen noch leicht entdecken. Das reducirte weifse ductile Silberkörnchen löst sich leicht bei mäfsigem Erwärmen in Salpetersäure und giebt mit Chlorwasserstoff Chlorsilber, das durch sein Verhalten gegen Salpetersäure und Ammoniak erkannt wird. Es läfst sich durch diese Reaction noch weniger als $^1/_{10}$ Milligramm Silber leicht und mit Sicherheit nachweisen.

22. **Kupferverbindungen:**

a. *Im Kohlenstäbchen mit Soda* geben die Kupferverbindungen ein ductiles glänzendes Metallkorn, das an seiner kupferrothen Farbe leicht erkannt werden kann. Durch Zerreiben und Abschlämmen erhält man Metallflitter, die sich in ein Glasschälchen überspülen und in Salpetersäure leicht lösen lassen. Die blaue Lösung giebt auf dem Papierstreifen mit Blutlaugensalz einen braunen Niederschlag. Statt in einen Glasscherben kann man auch die Lösung des Metalls und seine Prüfung unmittelbar auf einem mit Salpetersäure betropften Streifen Filtrirpapier vornehmen.

b. *Mit Borax am Platindraht.* — Blaue Perle, die in der unteren Reductionsflamme nicht für sich, aber leicht nach Zusatz von sehr wenig Zinnoxyd in eine von Kupferoxydul

---

*) Daselbst, S. 512.

rothbraun gefärbte Perle vewandelt werden kann. Wiederholt man abwechselnd in der unteren Oxydations- und Reductionsflamme die Reduction und Oxydation, so gelingt es leicht, ein durchsichtiges, von Kupferoxydul rubinroth gefärbtes Glas hervorzubringen, besonders wenn man die reducirte Perle sehr langsam sich oxydiren läfst.

23. Verhalten der Zinnverbindungen :

a. *Im Kohlenstäbchen* werden die Zinnverbindungen leicht zum weifsen glänzenden ductilen Metallkorn reducirt. Die durch Zerreiben erhaltenen, auf ein Glasscherbchen übertragenen Metallflitterchen lösen sich schwierig in einem Tropfen Salzsäure zu einer Lösung, die in Fliefspapier aufgesogen durch selenige Säure roth und durch tellurartige Säure, die in Salzsäure gelöst ist, schwarz gefällt wird. Versetzt man die Lösung mit einer *Spur* gelösten salpetersauren Wismuthoxyds, so bringt ein Ueberschufs von Natronhydrat einen schwarzen Niederschlag von Wismuthoxydul hervor. Mit Salpetersäure behandelt giebt das Metall weifses unlösliches Zinnoxyd.

b. *In einer Boraxperle*, die mit Kupferoxyd *schwach* bläulioh gefärbt ist, lassen sich die kleinsten Spuren einer Zinnverbindung mit grofser Sicherheit dadurch erkennen, dafs sich die Perle im *unteren Reductionsraum*, wie beim Kupfer angegeben, rothbraun und rubinroth färbt.

24. Verhalten der Molybdänverbindungen :

a. *Im Kohlenstäbchen mit Soda* läfst sich das Molybdän zu einem grauen Pulver reduciren, aber so schwierig, dafs seine Nachweisung auf diesem Wege unzweckmäfsig ist. Eben so geben einige Molybdänverbindungen in der oberen Reductionsflamme einen äufserst schwierig und unvollkommen herzustellenden Metallbeschlag auf Porcellan und färben dabei die Flamme grünlich. Man erkennt das Molybdän in seinen Verbindungen am Besten auf folgende Weise :

b. Die mit der Stahlklinge Fig. 4 *a* auf dem Porcellanteller Fig. 3 feinzerriebene Probe wird auf der Hand mit Soda gemengt, die man durch Abschmelzen von einem Sodakrystall in der zur Mischung geeignetsten breiigen Beschaffenheit erhält. Hat man das hergestellte Gemisch in einer zwei bis drei Millimeter weiten Spirale von haarfeinem Platindraht einige Augenblicke in der Lampenflamme geschmolzen erhalten, so klopft man den noch weifsglühenden flüssigen Inhalt der Spirale auf den Lampenteller ab, digerirt ihn mit 2 bis 3 Tropfen Wasser unter Erwärmen und saugt die über dem Bodensatz stehende klare Flüssigkeit in 3 bis 4 einige Millimeter breite Streifchen nicht zu feinen Filtrirpapiers auf.

α. Einer dieser Streifen mit Salzsäure befeuchtet ändert seine Farbe nicht, bringt man aber auf das befeuchtete Papier einen Tropfen Blutlaugensalz, so färbt er sich rothbraun.

β. Wird einer der Streifen allmälig mit einigen Milligramm Zinnchlorür betropft, so färbt er sich entweder schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen blau; wird er gelb oder gelbbraun, so mufs noch etwas von der Lösung der Sodaprobe mit einer Capillarpipette hinzugefügt werden, um die blaue Färbung zum Vorschein zu bringen.

γ. Ein Tropfen Schwefelammonium auf den dritten Streifen gebracht erzeugt eine braune Färbung und nach Zusatz von Salzsäure einen braunen Niederschlag, wobei sich das Papier im Umkreise des Niederschlages oft blau färbt.

δ. Der gelbe Phosphorsäureniederschlag, den die salpetersaure Ammoniaksalze enthaltende Lösung der Molybdänsäure giebt, läfst sich in ähnlicher Weise hervorbringen.

c. Die wenig characteristische Boraxperle ist im Oxydationsfeuer farblos, bei gröfserem Molybdängehalt bläulich

emailartig; im Reductionsfeuer dunkel von ausgeschiedenem Molybdänoxyd.

25. **Verbindungen des Wolframs.** — Die Reduction des Wolframs gelingt im Kohlenstäbchen mit Soda ebenfalls, eignet sich aber auch nicht zur Abscheidung oder Erkennung des Metalles. Man behandelt daher die Wolframverbindungen auf die eben beim Molybdän angegebene Weise, indem man die aus der Sodaschmelze erhaltene Flüssigkeit in Streifen von Fliefspapier aufsaugt.

α. Ein Streifen wird mit Salzsäure befeuchtet; er bleibt dabei weifs, färbt sich aber beim Erhitzen gelb; mit Blutlaugensalz befeuchtet entsteht keine Färbung.

β. Ein anderer Streifen mit Zinnchlorür betropft färbt sich schon in der Kälte oder beim Erwärmen blau.

γ. Ein Tropfen Schwefelammonium bringt auf dem Streifen weder für sich, noch nach Zusatz von Salzsäure eine Fällung hervor; das Papier färbt sich aber dadurch besonders beim Erwärmen blau oder grünlich.

26. **Titanverbindungen** geben mit Phosphorsalz in der Oxydationsflamme eine farblose Perle, die im Reductionsfeuer eine schwache Amethystfärbung annimmt. Nach Zusatz von etwas Eisenvitriol nimmt die Perle in der unteren Reductionsflamme die eigenthümliche rothe Farbe des venösen Blutes an, in der Oxydationsflamme läfst sich die hellbraune Eisenoxydfärbung beliebig oft wieder herstellen. Von Soda werden die Titanverbindungen unter Aufbrausen zu einer während des Glühens durchsichtigen, nach dem Erkalten undurchsichtigen Schmelze gelöst, die noch heifs mit Zinnchlorür betropft und in der unteren Reductionsflamme behandelt eine graue Masse bildet, welche sich in Salzsäure mit schwacher Amethystfärbung beim Erwärmen auf dem Lampenteller löst.

27. 28. **Tantal- und Niobverbindungen** zeigen dieselben Reactionen wie Titan.

29. **Kieselerdeverbindungen:**

a. Mit Soda in der Oxydationsflamme behandelt lösen sich die Silicate mehr oder weniger unter Aufbrausen auf. Die heifs mit Zinnchlorür betropfte und zwischendurch geglühte Schmelze giebt beim Eindampfen auf dem Lampenteller keine Spur einer blauen Färbung, wodurch sich die Kieselerde von Titan-, Tantal- und Niobsäure unterscheidet. Eben so wenig giebt sie die von jenen Säuren hervorgebrachte blutrothe Färbung in einer Eisenoxydperle. Die Schmelze scheidet mit Wasser und Essigsäure vorsichtig versetzt und auf dem Lampenteller verdampft gelatinöses Kieselerdehydrat ab. Feine Splitterchen von Silicaten geben beim Schmelzen in der Phosphorsalzperle ein gelatinöses, in der geschmolzenen oder erkalteten Perle schwimmendes Kieselsäureskelett.

30. **Verhalten der Chromverbindungen:**

a. *In der Platinspirale mit Soda* unter wiederholtem Zusatz von Salpeter aufgeschlossen geben die Chromverbindungen eine hellgelbe Schmelze, die auf dem Lampenteller abgestofsen und zerdrückt mit Wasser eine hellgelbe Lösung giebt. Wird diese Lösung vom Bodensalz durch vorsichtiges Abfliefsenlassen getrennt und mit Essigsäure angesäuert, so färbt sie sich gelbroth und giebt in Papierstreifen angesogen mit Bleilösung einen gelben, mit Quecksilberoxydlösung einen rothen und mit Silberlösung einen rothbraunen Niederschlag. Durch Schwefelammonium, so wie durch Eindampfen mit Königswasser auf dem Lampenteller färbt sich die Lösung grün; eben so mit Zinnchlorür.

b. *Die Boraxperle* wird in der Oxydationsflamme smaragdgrün gefärbt und verändert diese Färbung in der Reductionsflamme nicht.

31. Vanadinverbindungen :

a. Bei Behandlung von Vanadinverbindungen mit Soda und Salpeter in der Platinspirale entsteht eine hellgelbe Schmelze, deren mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt wird. Die Schmelze giebt mit Königswasser eingedampft keine grüne, sondern eine gelbe oder gelbbraune Lösung, die erst auf Zusatz von Zinnchlorür blau wird. Enthält die Schmelze viel Vanadinsäure, so giebt ihre Lösung mit viel concentrirter kalter Salzsäure versetzt eine gelbbraune Färbung oder Fällung.

b. *In der Boraxperle* erzeugen die Vanadinverbindungen im Oxydationsfeuer eine grünlich-gelbe, im Reductionsfeuer eine grüne Färbung.

32. Manganverbindungen :

a. Sie geben in der Oxydationsflamme eine amethystfarbige und in der Reductionsflamme eine farblose Boraxperle.

b. Mit Soda am Platindraht entsteht, besonders leicht nach Zusatz von etwas Salpeter, eine nach dem Erkalten grün gefärbte Perle, aus der Wasser eine grüne Lösung auszieht, die nach Zusatz von Essigsäure roth wird und sich dann, oft unter Ausscheidung brauner Flocken, entfärbt.

33. Uranverbindungen :

a. Sie geben in der Oxydationsflamme eine gelbe Perle, die im Reductionsfeuer, besonders leicht nach dem Befeuchten mit Zinnchlorür, grün wird. Die Färbungen haben grofse Aehnlichkeit mit denen der Eisenverbindungen, lassen sich aber, wenn kein anderes färbendes Oxyd vorhanden ist, leicht dadurch unterscheiden, dafs die Uranperle während des Glühens ein blaugrünes Licht ausgiebt, ähnlich demjenigen, welches die Uranverbindungen beim Fluoresciren

zeigen. Boraxperlen von Bleioxyd, Zinnsäure und einigen anderen Substanzen zeigen beim Glühen eine ähnliche Lichterscheinung, sind aber nach dem Erkalten nicht wie die Uranperle gefärbt.

b. Mit zweifach-schwefelsaurem Kali bis nahe zur Glühhitze in der feinen Platinspirale behandelt, werden die unlöslichen Uranverbindungen aufgeschlossen. Man zerreibt die Schmelze mit einigen Körnchen krystallisritem kohlensaurem Natron und saugt die Flüssigkeit der zerriebenen etwas befeuchteten Masse in Fliefspapier auf. Auf dem mit Essigsäure befeuchteten Papier entsteht durch Blutlaugensalz ein brauner Fleck.

34. Phosphor enthaltende Verbindungen:

a. Sie lassen sich, selbst wenn sie mit grofsen Mengen anderer Körper gemischt sind, leicht auf folgende Weise erkennen: Man bringt die geglühte, auf dem Porcellanteller fein zerdrückte Probe in ein strohhalmsdick ausgezogenes, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, und fügt ein zwei Linien langes Stückchen Magnesiumdraht hinzu, das von der Probe bedeckt sein mufs. Wird das Röhrchen erhitzt, so entsteht unter lebhafter Feuererscheinung Phosphormagnesium. Der schwarze Inhalt des auf dem Porcellanteller zerdrückten Röhrchens giebt beim Anhauchen oder Benetzen mit Wasser den höchst characteristischen Geruch des Phosphorwasserstoffs. In Ermangelung von Magnesiumdraht kann man eben so gut auch ein Stückchen Natrium anwenden.

b. Hat man sich überzeugt, dafs die Probe in der oberen Oxydationsflamme keine Beschläge auf Porcellan giebt, so kann man die phosphorsauren Salze auch daran erkennen, dafs sie am Platindraht mit Borsäure und einem Stückchen haarfeinem Eisendraht in der heifsesten unteren Reductionsflamme ein blankes geschmolzenes Kügelchen von Phosphoreisen geben, das mittelst des magnetischen Messers aus

der unter Papier zerdrückten Borsäureperle ausgezogen werden kann.

35. Schwefelverbindungen :

a. Sie geben im Kohlenstäbchen mit Soda in der unteren Reductionsflamme eine Schmelze, die auf Silberblech befeuchtet dieses schwarz färbt. Da Selen und Tellur dieselben Reactionen hervorbringen, so mufs man sich zuvor von der Abwesenheit dieser Stoffe dadurch überzeugen, dafs auf Porcellan kein Tellur- oder Selenfleck erhalten werden kann.

b. Wo es sich um Schwefelmetalle und nicht um schwefelsaure Salze handelt, genügt eine einfache Erhitzung der Probe in die Flamme, um die Gegenwart von Schwefel an dem Geruche zu erkennen.

Es würde zu weit führen, die speciellen Wege ins Einzelne zu verfolgen, welche sich bei der Prüfung mehr oder weniger complicirter Gemenge aus den aufgeführten Versuchen ergeben. Es mag daher genügen, die Vorzüge der im Vorstehenden beschriebenen Methoden nur an einigen wenigen Beispielen zu zeigen.

1. *Gemenge von Schwefelarsenik, Schwefelantimon und Schwefelzinn.*

Wenn diese drei, nach dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse mit Schwefelalkalien ausgezogenen und durch Säuren wieder gefällten Schwefelverbindungen nur Spuren von Antimon und Zinn enthalten, ist die Nachweisung der beiden letzteren Metalle nach dem bisherigen Verfahren bekanntlich höchst umständlich und unsicher. Auf folgende Art lassen sich dieselben, selbst wenn die Menge des Zinns nur einige Tausendtel und die des Antimons nur einige

Hundertel des Gemenges beträgt, noch leicht und sicher nachweisen :

Man brennt etwa 3 Decigramm der Schwefelverbindungen auf einem Glasscherben ab *), welcher klein genug ist, um von der Lampenflamme allseitig umspült werden zu können, und schabt die wenigen Milligramme Rückstand mit dem Messer zusammen. Die benetzte Masse wird an das Ende eines Asbeststäbchens gestrichen und mit derselben ein starker Metallbeschlag am Probirrohr erzeugt. Um in diesem den gleichzeitigen Absatz von etwas Kohle, der bei den folgenden Operationen hinderlich sein würde, zu vermeiden, macht man die obere Reductionsflamme so schwach, dafs sie als leuchtende Spitze kaum noch erkennbar ist. Hat man den Beschlag in einigen Tropfen Salpetersäure in der Randvertiefung des Lampentellers Fig. 3 aufgelöst, so verdampft man die Lösung unter ihrem Kochpunkt durch Erwärmen und Daraufblasen, wobei man dieselbe auf einen möglichst kleinen Raum zusammendrängt. Wird ein Tropfen völlig neutraler Silberlösung auf den Rückstand der Lösung in dem Augenblick, wo dieselbe eben trocken erscheint, getropft, so entsteht durch Anblasen und Befeuchten mit Ammoniak der characteristische schwarze Fleck von antimonsaurem Silberoxydul, wobei gewöhnlich auch die Reaction des Arseniks mit zum Vorschein kommt.

Um das Zinn nachzuweisen werden einige kaum sichtbare Stäubchen der abgerösteten Schwefelverbindungen mit einer durch Kupferoxyd *kaum bemerkbar* gefärbten Boraxperle in der oberen Oxydationsflamme zusammengeschmolzen. Bringt man die Perle in den unteren Reductionsraum der

---

*) Bruchstücke einer dünnwandigen Digerirflasche sind auch hier am Besten zu benutzen.

Flamme, so färbt sich dieselbe von gebildetem Kupferoxydul rubinroth; wird dieselbe von zu reichlich ausgeschiedenem Oxydul hellbraun oder schwarzbraun und undurchsichtig, so braucht man sie nur einige Zeit in der oberen Oxydationsflamme hin- und herzuführen und von Zeit zu Zeit gegen das Licht zu halten, um das rubinrothe durchsichtige Glas zu erhalten, welches beliebig oft auf die angegebene Weise in der Oxydationsflamme zerstört und in der Reductionsflamme wieder hervorgebracht werden kann. Diese Reaction auf Zinn läfst sich nur in der unteren Reductionsflamme der nicht leuchtenden Gaslampe, nicht aber mit dem Löthrohr hervorbringen, da mittelst des letzteren das Kupferoxyd auch ohne Zinn zu Oxydul reducirt werden kann.

2. *Blättererz, enthaltend Tellur, Selen, Antimon, Blei, Gold und Schwefel.*

Nachdem der Schwefel durch den Geruch beim Erhitzen erkannt ist, erzeugt man zunächst einen Metallbeschlag am Probirglase, bringt einige Tropfen *concentrirte* Schwefelsäure in ein anderes, nur wenig weiteres, etwas kürzeres Probirglas, und senkt jenes in dieses so ein, dafs der Metallbeschlag von der Schwefelsäure umgeben ist. Bei *langsam* gesteigerter Erwärmung giebt sich das Tellur sogleich durch eine intensiv carminrothe Färbung der Schwefelsäure zu erkennen. Steigert man die Temperatur bis zum Kochen der Schwefelsäure, so wird das aufgelöste Tellur zuerst oxydirt; die rothe Farbe der Säure macht der schmutziggrünen des gelösten Selens Platz; die erkaltete Lösung wird nun beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr schwarz von Tellur, sondern schwach gelblich-roth von ausgeschiedenem Selen, welches, wenn es nur spurenweise vorhanden war, am deutlichsten erkannt wird, wenn man von oben in die Mündung des über ein

weifses Papierblatt gehaltenen Probirglases blickt. Da die käufliche Schwefelsäure oft Spuren von Selen enthält, so ist es zweckmäfsig, sich zuvor durch einen blinden Versuch von der Abwesenheit desselben in der anzuwendenden Säure zu überzeugen. Das Antimon des Blättererzes läfst sich ganz auf dieselbe Weise erkennen, wie es im vorhergehenden Beispiele angegeben ist. Um das Blei und Gold nachzuweisen, reducirt man eine Probe im Kohlenstäbchen, spült das goldhaltige Blei auf einen flachen Glasscherben und behandelt die getrockneten Metallflitterchen so lange, als noch etwas gelöst wird, mit mäfsig concentrirter Salpetersäure. Man dampft die Säure ab und löst den Rückstand in einigen Milligrammen Wasser. Die Lösung mittelst einer Capillarpipette auf ein anderes Schälchen gebracht, giebt mit einigen Milligrammen Schwefelsäure versetzt den characteristischen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd. Des Gold, welches sich beim Auflösen des Bleies als ein braunes Pulver abscheidet, wird dadurch völlig ausgewaschen, dafs man wiederholt Wasser darauf giefst und mit einer Pipette wieder absaugt. Von den getrockneten Goldstäubchen wird ein Theil im Kohlenstäbchen mit Soda geschmolzen und beim Zerreiben im Achatschälchen als goldglänzende Flittern erhalten. Der Rest wird mit Salzsäure geprüft, worin er unlöslich ist, durch Zusatz von Salpetersäure gelöst und nach dem Abdampfen mit Zinnchlorür auf Gold geprüft. Ein Centigramm der Probe, welches nur einige Zehntel Milligramm Gold enthält, reicht in geübter Hand für alle diese Reactionen aus.

Ueber die Verbindungen des chlorwasserstoffsauren Glycidäthers mit den Chlorüren der Säureradicale und den Säure-Anhydriden;

von *P. Truchot* *).

Reboul hat bei seinen schönen Untersuchungen über das chemische Verhalten des chlorwasserstoffsauren Glycidäthers oder Epichlorhydrins gezeigt, dafs dieser Körper, indem er sich mit Wasser, Wasserstoffsäuren und Alkoholen **) oder auch mit Aethern *) vereinigt, durch Synthese Glycerin-Aetherarten giebt.**

Ich habe gedacht, dafs auch die Chlorverbindungen der Säureradicale und die Säure-Anhydride, einfach durch Vereinigung mit dem Epichlorhydrin, die entsprechenden, gröfstentheils noch unbekannten, Glycerin-Aetherarten geben könnten, gemäfs den folgenden Gleichungen :

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ \end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}C_4H_7O\\Cl\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}$$

Chlorwasserstoffs. Glycidäther	Butyrylchlorür	Butyrodichlorhydrin

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ \end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_4H_7O)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}$$

Chlorwasserstoffs. Glycidäther	Buttersäure-Anhydrid	Dibutyrochlorhydrin.

Der Versuch hat in der That diese Vermuthung bestätigt, und ich habe die folgenden Verbindungen erhalten können.

Acetodichlorhydrin. **— Werden Epichlorhydrin und Acetylchlorür gemischt 14 Tage lang sich selbst überlassen, oder**

---

*) Compt. rend. LXI, 1170.

**) Vgl. diese Annalen, Suppl.-Bd. I, 218.

***) Vgl. Reboul und Lourenço in diesen Annalen CXIX, 237.

in geschlossenem Gefäfse einige Stunden lang auf 100° erhitzt, so verbinden sie sich fast vollständig nach gleichen Aequivalenten. Durch wenige (zwei oder höchstens drei) fractionirte Destillationen erhält man ein Product, welches bei 740^{mm} Barometerstand bei 202 bis 203° siedet und das specif. Gewicht 1,283 bei 11° hat. Die Analyse desselben führt zu der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ Cl_2; es ist Berthelot's Acetodichlorhydrin.

Butyrodichorhydrin. — Man erhält es in ganz entsprechender Weise. Es ist ein farbloses, nach Ananas riechendes Oel, vom specif. Gewichte 1,194 bei 11°. Es siedet unter 738^{mm} Druck bei 226 bis 227°. Seine Analyse führt zu der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\\ \Theta_4H_7\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ Cl_2.

Valerodichlorhydrin. — Ein Gemische von Epichlorhydrin und Valerylchlorür erhitzt sich beträchtlich. Nach nur zweistündigem Erhitzen auf 100° erhält man eine farblose, etwas zähflüssige, an essigsaures Amyl erinnernd riechende Flüssigkeit, welche das specif. Gewicht 1,149 bei 11° ergab und unter 737^{mm} Druck bei 245° siedet. Die Analyse derselben entsprach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\\ \Theta_5H_9\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ Cl_2.

Benzodichlorhydrin. — Erhitzt man ein Gemisch von Epichlorhydrin und Benzoylchlorür acht Stunden lang auf 100°, so erhält man nur sehr wenig von diesem Product; aber bei 180° genügen vier Stunden, um eine grofse Menge desselben sich bilden zu lassen. Bei der Destillation zersetzt es sich so wie das Thermometer auf 300° gestiegen ist; aber bei der Destillation im luftverdünnten Raum, unter 4 bis 5 Centimeter Quecksilberdruck, geht es in sehr regelmäfsiger Weise bei 222° über. Es ist eine ölige Flüssigkeit, die bei

— 10° sehr zähflüssig aber in der Wärme ziemlich leicht beweglich ist; es riecht angenehm benzoëartig; das specif. Gewicht ist 1,441 bei 8°.

Diese Aetherarten, die sich in einer ganz besonders glatten Weise bilden, sind nicht die einzigen, die man bei der Einwirkung der Chlorüre des Acetyls, Butyryls, Valeryls und Benzoyls auf den chlorwasserstoffsauren Glycidäther erhält; 1 Aeq. des Säureradical-Chlorürs verbindet sich auch mit mehreren Aeq. des chlorwasserstoffsauren Glycidäthers, aber die auf diese Art resultirenden Producte treten nur in kleiner Menge auf. Es sind Aether der Polyglycerin-Alkohole Lourenço's *). Ich beabsichtige, sie zu untersuchen, und zu den von Reboul und Lourenço **) entdeckten Aethyläthern der Polyglycerin-Alkohole neue Beispiele hinzuzufügen.

Diacetochlorhydrin. — Ein Gemisch von Essigsäure-Anhydrid und Epichlorhydrin gab mir durch vierstündiges Erhitzen in geschlossenem Gefäfse auf 180° ein Product, welches unter 740^{mm} Druck bei 245° siedete und dessen specif. Gewicht = 1,243 bei 4° war. Dieses Product ist das Diacetochlorhydrin; die Analyse desselben führt zu der Formel

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{C_3H_5} \\ (\mathrm{C_2H_3O})_2 \end{matrix}\right\} \mathrm{O_2} . \\ \mathrm{Cl}$$

Ich habe aufserdem noch condensirte Producte erhalten, die ohne Zweifel unter denselben Umständen wie die vorhergehenden gebildet waren und deren Untersuchung ich mir vorbehalte.

Diese Arbeit ist in Reboul's Laboratorium ausgeführt worden.

---

*) Vgl. diese Annalen CXIX, 228.

**) Vgl. daselbst CXIX, 233.

Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle.

4) Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Glycolamidsäuren;

von *W. Heintz.*

Es wird allgemein angenommen, ist aber meines Wissens noch nicht durch einen Versuch bewiesen worden, dafs Glycocoll durch die Einwirkung salpetriger Säure in Glycolsäure übergeht. Strecker *), auf dessen Autorität hin diese Angabe in alle Lehrbücher übergegangen ist, sagt nur, er habe durch diese Säure aus dem Glycocoll eine stickstofffreie Säure erhalten, deren Formel er zwar nicht durch Versuche festgestellt habe, welche aber wahrscheinlich $\Theta^2H^4\Theta^3$ sei.

Cahours **) erwähnt der Bildung der Glycolsäure in angegebener Weise als einer Thatsache. Weitere beweisende Versuche für dieselbe sind mir nicht bekannt.

Vor Anstellung der Versuche mit der Di- und Triglycolamidsäure war es von Wichtigkeit, von der thatsächlichen Sicherheit der Angabe Strecker's sich zu überzeugen, und habe ich defshalb dessen Versuch wiederholt und die Zusammensetzung des Kalksalzes des erhaltenen Products oder wenigstens den Wasser- und Kalkgehalt desselben ermittelt. Zu dem Ende leitete ich in die salpetersaure Lösung von Glycocoll, welches aus Monochloressigsäure dargestellt war, salpetrige Säure so lange ein, bis die Lösung grün gefärbt blieb. Hierbei entwickelte sich reichlich Stickstoff. Die

) Diese Annalen LXVIII, 55.

**) Daselbst CVII, 150.*

Lösung verdünnte ich darauf mit Wasser, erwärmte sie längere Zeit gelinde und sättigte sie nun mit Kalkerde. Die zur Trockne gebrachte Lösung wurde mit Alkohol extrahirt und der darin nicht lösliche Rückstand in Wasser kochend gelöst. Die heifs concentrirte Lösung erstarrte beim Erkalten, genau wie eine erkaltende Lösung von glycolsaurer Kalkerde, zu einem Brei, der aus feinen mikroscopischen nadelförmigen Kryställchen bestand. Auch das Verhalten fand sich hier, wie bei der glycolsauren Kalkerde, dafs die von den Krystallen schnell getrennte Flüssigkeit noch einmal solche Krystalle ausschied. Das mit Hülfe von Thierkohle entfärbte und umkrystallisirte Kalksalz enthielt so viel Wasser und so viel Kalk, wie der glycolsaure Kalk.

0,4250 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° C. 0,1212 Grm. Wasser und hinterliefsen geglüht 0,0896 Grm. Kalkerde, entsprechend 28,5 pC. Wasser und 21,08 pC. Kalkerde. Die Rechnung verlangt 27,5 pC. Wasser und 21,37 pC. Kalkerde. Somit entsteht in der That Glycolsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocoll.

Ganz anders ist der chemische Vorgang, welcher bei der Einwirkung dieser Säure auf Diglycolamidsäure stattfindet. Und noch wieder anders verhält sich die Triglycolamidsäure zu derselben.

Wird Diglycolamidsäure in concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,32) gelöst und in die Lösung salpetrige Säure eingeleitet, so tritt keine Gasentwickelung ein, selbst wenn man die Flüssigkeit, welche durch den Ueberschufs an salpetriger Säure grün gefärbt ist, im Wasserbade erhitzt. Dampft man die Lösung im Wasserbade ein, so bemerkt man allerdings bei weiterer Concentration der Flüssigkeit eine langsame Gasentwickelung, aber die Dämpfe sind roth gefärbt. Es mufs also Oxydation stattgefunden haben. Die zuletzt zurückbleibende feste gelblichweifse Masse enthält

in der That Oxalsäure, welche zum Theil herauskrystallisirt, wenn man die concentrirte wässerige Lösung sich selbst überläfst. Destillirt man die Mutterlauge von diesen Krystallen mit überschüssigem Kalkhydrat, so geht mit den Wasserdämpfen eine sehr kleine Menge Ammoniak über. Der Rückstand enthält oxalsauren Kalk, der durch Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak, Ansäuern der Mischung mit Essigsäure und Auswaschen mit Wasser gereinigt doch noch ein anderes Salz enthalten mufs, weil beim Glühen desselben nicht 43,75, sondern im Mittel nur 39,87 pC. Aetzkalk zurückblieben. Dafs aber die Hauptmasse dieses Niederschlages aus oxalsaurem Kalk bestand, ergab die mikroscopische Untersuchung der Krystalle. Leider war die mir zu Gebote stehende Quantität dieses Gemenges von oxalsaurem Kalk und dem an Kalk ärmeren Salz so gering, dafs Versuche, die Natur letzteren Körpers zu ermitteln, unmöglich waren.

Die von diesem Kalkniederschlag abfiltrirte und von dem Ueberschufs von Kalk durch Kohlensäure befreite Flüssigkeit setzt beim Verdunsten im Wasserbade auf der Oberfläche sowohl, wie am Boden der Schale krystallinische, aus mikroscopischen Nadeln bestehende Krusten ab, die allerdings mit einigem Verlust mit kaltem Wasser oder besser mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen werden können, und welche bei 150° C. getrocknet der empirischen Formel $C^4H^6CaN^2O^6$ gemäfs zusammengesetzt sind.

Diese Zusammensetzung scheint den Beweis zu liefern, dafs die durch Einwirkung der salpetrigen Säure gebildete Verbindung direct durch Vereinigung dieser Säure mit der Diglycolamidsäure entstanden sei, und dafs das Kalksalz also als salpetrigsaure diglycolamidsaure Kalkerde angesehen werden müsse. Diefs scheint dadurch bestätigt zu werden, dafs aus dieser Verbindung selbst bei 180° C. kein Wasser ausgetrieben wird, dafs aber bei 200° C., schneller noch bei

210° C., die Zersetzung derselben unter Braunfärbung eintritt. Die Sache verhält sich aber dennoch anders. Denn zersetzt man das Kalksalz durch kohlensaures Ammoniak und erzeugt man durch Kochen mit Barythydrat das Barytsalz der neuen Säure, so erhält man beim Verdunsten der neutralen Lösung desselben im Wasserbade ebenfalls krystallinische Krusten eines Barytsalzes, welches bei 150° C. getrocknet aus $\text{Є}^8\text{H}^{10}\text{Ba}^2\text{N}^4\Theta^{11}$ besteht, das aber bei 180 bis 190° C. noch ein Molecül Wasser verliert und dann also die Zusammensetzung $\text{Є}^4\text{H}^4\text{BaN}^2\Theta^5$ besitzt. Die aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure freigemachte Säure ist in der That der Formel $\text{Є}^4\text{H}^6\text{N}^2\Theta^5$ gemäfs zusammengesetzt. Sie ist also als Diglycolamidsäure zu betrachten, in welcher ein Atom Wasserstoff durch das Radical der salpetrigen Säure ($\text{N}\Theta$) ersetzt ist.

Nach diesen Erfahrungen vermuthete ich, dafs es leicht gelingen werde, die Diglycolamidsäure vollkommen in die neue Säure, die ich ihrer Constitution gemäfs mit dem Namen *Nitrosodiglycolamidsäure* bezeichne, umzuwandeln, wenn die Anwendung von Wärme, durch welche sich offenbar Zersetzungsproducte, namentlich Oxalsäure, bilden, gänzlich vermieden wird.

Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt. Wird Diglycolamidsäure in concentrirter Salpetersäure gelöst und in die kalte Lösung salpetrigsaure Kalkerde so lange eingetragen, bis die Flüssigkeit, welche sich ohne Gas zu entwickeln anfänglich immer bald wieder entfärbt, die grüne Farbe dauernd behält, so ist nach längerem Stehen der Mischung die Umwandlung geschehen, und es gelingt leicht, das Kalksalz der Nitrosodiglycolamidsäure rein zu erhalten, wenn man die verdünnte und darauf einige Zeit gelinde erwärmte Flüssigkeit mit Kalk sättigt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Alkohol auszieht.

Dieser löst die salpetersaure Kalkerde auf und läfst das nitrosodiglycolamidsaure Salz ungelöst. Durch Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung mittelst Verdunsten derselben im Wasserbade und Waschen der ausgeschiedenen Krystallkrusten mit verdünntem Alkohol erhält man diese Kalkverbindung rein.

Zur Darstellung der reinen Säure dient die Methode, welche ich schon weiter oben angedeutet habe. Man verwandelt das Kalksalz zuerst durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak in das Ammoniaksalz, dieses durch Kochen mit Barythydrat in Barytsalz und dieses durch genaue Ausfällung des Baryts mittelst Schwefelsäure in das Säurehydrat.

Die *Nitrosodiglycolamidsäure* bleibt beim Verdunsten der concentrirten Lösung, welche gelblich gefärbt ist und syrupartig erscheint, in Form kleiner rechtwinkeliger oder sechsseitiger Tafeln zurück. Diese scheinen rhombische Prismen zu sein, mit starker Abstumpfung entweder der stumpfen oder der scharfen Prismenkante. Die Enden sind durch ein auf die eine Prismenkante grade aufgesetztes Flächenpaar gebildet. Ist diese Prismenkante stark abgestumpft, so entsteht die rechtwinkelige Tafel, ist es dagegen die andere, so erscheint der Krystall als sechsseitige Tafel. Die Form der Krystalle ist also der der Diglycolamidsäure sehr ähnlich. Während aber die erwähnten Endflächen bei dieser Säure einen Winkel von 109°48′ mit einander bilden, so beträgt der analoge Winkel bei der Nitrosodiglycolamidsäure nach annähernder mikroscopischer Messung circa 140°.

Von der Diglycolamidsäure unterscheidet sich die Nitrosodiglycolamidsäure auch durch ihre bedeutende Löslichkeit in Wasser. Ihre kalte concentrirte Lösung ist syrupdick und setzt erst allmälig bei freiwilligem Verdunsten die kleinen Krystalle derselben ab. Häufig efflorescirt sie hierbei stark.

Auch in Alkohol ist die Säure leicht löslich, und diese Lösung wird durch Aether nicht gefällt. Aether selbst löst vielmehr die Säure auf. Die verdunstende ätherische Lösung hinterläfst eine syrupartige Flüssigkeit, die erst nach und nach in kleine Krystalle übergeht. In der Wärme schmilzt die Säure, aber erst weit über dem Kochpunkt des Wassers. Sie bildet dann eine gelbe Flüssigkeit, die sofort Blasen wirft, sich unter Entwickelung von Dämpfen, welche den Geruch durch Hitze zersetzter Thierstoffe verbreiten, bräunt und schwärzt und endlich eine schwere, aber vollkommen verbrennliche Kohle zurückläfst.

Die Farbe derselben ist blafsgelb und ihre concentrirte Lösung im Wasser ist ebenfalls gelblich gefärbt. Ich glaube, dafs diese Färbung der Säure eigenthümlich ist, da ihr dieselbe weder durch Umkrystallisiren noch durch Behandeln mit Thierkohle entzogen werden kann.

Sie hat einen angenehm sauren Geschmack, reagirt auch stark sauer, ist aber geruchlos.

Die Nitrosodiglycolamidsäure giebt, wie ihre Verbindungen, mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol die Reaction der höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Die Zusammensetzung der Säure ergiebt sich schon unmittelbar aus der Zusammensetzung des Kalk-, Baryt- und Silbersalzes. Ich habe mich daher bei der analytischen Untersuchung derselben mit einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung begnügt.

0,2563 Grm. der Säure verloren bei 105° C. nur 0,0003 Grm. an Gewicht.

0,2517 Grm. der bei dieser Temperatur getrockneten Substanz lieferten 0,2732 Grm. Kohlensäure und 0,0885 Grm. Wasser.

Hiernach sind die Krystalle der Nitrosodiglycolamidsäure wasserfrei und bestehen aus

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	29,60	29,63
Wasserstoff	3,90	3,70
Stickstoff	—	17,29
Sauerstoff	—	49,38
		100,00.

Von den Verbindungen dieser Säure habe ich bisher nur das Kalk-, Baryt- und Silbersalz näher studirt. Von dem Ammoniaksalz kann ich nur anführen, dafs es beim Verdunsten der Lösung sauer wird, und endlich in Form farbloser, sehr dünner blätteriger Krystalle anschiefst, welche in Wasser leicht löslich sind. Diese Verbindung ist offenbar das saure Salz.

Die Lösung des Kalksalzes wird durch Kupferchlorid nicht gefällt.

Neutrales essigsaures Blei giebt mit der Lösung des Kalksalzes dieser Säure ebenfalls keinen Niederschlag, wohl aber basisch-essigsaures Blei. Dieser Niederschlag ist in kochendem Wasser auflöslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in Form warzenförmiger Körner wieder aus, die unter dem Mikroscop als concentrisch gruppirte Aggregate nadelförmiger Krystalle erscheinen.

Nitrosodiglycolamidsaure Kalkerde. — Die Darstellungsweise dieser Verbindung aus der Diglycolamidsäure ist schon oben beschrieben worden. Sie bildet Krystallkrusten, welche aus mikroscopisch kleinen farblosen nadelförmigen Krystallen bestehen, die oft als sehr langgestreckte rechtwinkelige Tafeln erscheinen und die sich in kaltem und selbst in kochendem Wasser nur langsam auflösen. Beim Erkalten der heifsen concentrirten Lösung bilden sich keine Krystalle. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung unter der Luftpumpe bildet sich ein Syrup, welcher Krystalle absetzt und der dann an die Luft gebracht zu einem Brei erstarrt, welcher aus sehr kleinen langgestreckten rechtwinkeligen Täfelchen

besteht. Diese Substanz ist also in heifsem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. In Alkohol löst sie sich wenig oder gar nicht auf.

Bei der Analyse des durch Verdunsten im Wasserbade ausgeschiedenen Salzes, welches selbst bei 180° C. nicht wesentlich an Gewicht verliert, bei 200° C. aber unter Bräunung sich zu zersetzen beginnt, ergaben sich folgende Zahlen :

I. 0,2535 Grm. hinterliefsen anhaltend im Gasgebläse geglüht 0,0664 Kalkerde.

II. 0,3653 Grm. lieferten 0,2940 Kohlensäure und 0,0950 Wasser.

III. 0,2523 Grm. gaben 0,0655 Kalkerde.

IV. 0,2672 Grm. gaben 0,2142 Kohlensäure und 0,066 Wasser.

V. Endlich wurden aus 0,2855 Grm. 57 CC. trockener Stickstoff bei 405,7 MM. Druck und 9°,5 C. erhalten.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung des bei circa 100° C. krystallisirten Kalksalzes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff	—	21,95	—	21,86	—	21,90	22,02	4 Ɵ
Wasserstoff	—	2,89	—	2,74	—	2,81	2,75	6 H
Calcium	18,71	—	18,55	—	—	18,63	18,35	1 Ɵa
Stickstoff	—	—	—	—	12,89	12,89	12,85	2 N
Sauerstoff	—	—	—	—	—	43,77	44,03	6 Θ
						100,00	100,00.	

Hieraus leitet sich für diese Verbindung die Formel $Ɵ^4H^6ƟaN^2Θ^6$ ab. Allein es ist darin noch ein Molecül Wasser enthalten, welches indessen bei 180° C. noch nicht ausgetrieben werden kann, wie sich aus der Analyse der freien Säure, sowie des bei 180 bis 190° C. getrockneten Barytsalzes ergiebt.

Wenn aber dieses Salz durch Abdampfen der Lösung desselben im Vacuum krystallisirt, so nimmt es noch mehr Wasser auf, allein diefs Wasser entweicht sehr leicht, wenn das Salz an der Luft liegt. Wirkt die Luft lange darauf ein, so bleibt endlich ein Salz zurück, welches nur circa

4 pC. Wasser verliert, wenn es bei höherer Temperatur getrocknet wird. Demnach besitzt es die Zusammensetzung $2(\text{Є}^4H^6\text{Є}aN^2\Theta^6) + H^2\Theta$.

Den Beleg hierfür liefern folgende analytische Resultate:

0,4735 Grm. des im Vacuum gebildeten lufttrockenen Salzes, das nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt war, verloren bei 160° C. 0,0451 Grm. Wasser.

0,2768 Grm. desselben Salzes, das lange im feinst gepulverten Zustande an der Luft gelegen hatte, verloren bei 105° C. 0,0094 Grm. Wasser und bei 160° C. dann nur noch 0,0021 Grm., im Ganzen also 0,0115 Grm. Diefs beträgt 4,15 pC. Die Formel $2(\text{Є}^4H^6\text{Є}aN^2\Theta^6) + H^2\Theta$ erfordert 4 pC. Das rückständige Salz hinterliefs 0,0685 Grm. Kalkerde, entsprechend einem Calciumgehalt des bei 160° C. getrockneten Salzes von 18,44 pC.

Aus letzterem Resultat ergiebt sich, dafs das im Vacuum krystallisirte, bei 160° C. getrocknete Salz dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das in der Wärme krystallisirte, ebenso getrocknete.

Nitrosodiglycolamidsaure Baryterde. — Auch die Darstellung dieser Verbindung ist weiter oben schon beschrieben worden. Man erhält sie, wenn ihre Lösung in einem möglichst heifsen Wasserbade abgedunstet wird, in Form von Krystallkrusten, die aus kleinen mikroscopischen rhombischen Täfelchen mit Abrundung der stumpfen Ecken bestehen. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum oder in einem nur 50 bis 60° warmen Wasserbad bilden sich aber gröfsere Krystalle, die deutlich als rhombische Prismen mit einem Winkel von 49 bis 49°,5 (mikroscopisch gemessen) und mit geraden Endflächen erkannt werden können. Aber die scharfen Prismenkanten sind meistentheils so stark gerade abgestumpft und die Hauptachse so wenig ausgebildet, dafs die Krystalle als rechtwinkelige Prismen mit zwei sich unter einem stumpfen Winkel schneidenden Zuschärfungsflächen erscheinen, von denen aber in der Regel der eine nur sehr klein, oft gar nicht erkennbar ist.

In Wasser ist dieser Körper nicht ganz leicht löslich. Namentlich lösen sich die in der Kochhitze ausgesonderten Krystallkrusten selbst in kochendem Wasser nur langsam auf. In Alkohol löst sich das Salz nicht auf.

Die Analyse dieser Verbindung führte zu folgenden Zahlen :

A. *Die bei möglichst hoher Temperatur erzeugte Verbindung* :

I. 0,3054 Grm. verloren bei 160° C. nur 0,0016 Grm. Wasser und die rückständigen 0,3038 Grm. lieferten 0,2307 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,3070 Grm. bei 105° C. getrockneter Substanz verloren bei 160° C. nicht merklich an Gewicht und gaben 0,2329 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,3025 Grm. bei 160° C. getrockneter Substanz verloren bei 180 bis 190° C. noch 0,0085 Grm. Wasser, welche Quantität beim Wiederauflösen im Wasser und Verdunsten der Lösung bei dem Kochpunkt möglichst naher Temperatur von dem Salze wieder aufgenommen wurde. Nach dem Glühen hinterblieben 0,1949 Grm. kohlensaurer Baryt.

IV. 0,3069 Grm. bei 105° C. getrocknet lieferten 0,1763 Grm. Kohlensäure, 0,0465 Grm. Wasser*) und 0,2348 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,2398 Grm. bei 160° C. getrocknet gaben bei 180 bis 190° C. 0,0072 Grm. Wasser ab.

VI. 0,3580 Grm. bei 160° C. getrocknet verloren bei 180 bis 190° C. 0,0118 Grm. Wasser.

VII. 0,2884 Grm. bei 160° getrockneter Substanz lieferten 37,9 CC. trockenen Stickstoffs bei 6°,9 C. und 357,7 MM. Druck.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	V.	IV.	VII.	Mittel	berechn.	
Kohlenstoff	—	—	—	15,67	—	—	—	15,67	15,68	8 C
Wasserstoff	—	—	—	1,35	—	—	—	1,35	1,31	8 H
Baryum	44,40	44,60	44,82	44,97	—	—	—	44,70	44,77	2 Ba
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	9,13	9,13	9,13	4 N
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	26,10	26,15	10 O
Wasser	—	—	2,81	3,02	3,00	3,02	—	2,96	2,94	1 H^2O
								100,00	100,00.	

*) Von diesem Wasser ist weiter unten der fünfte Theil als solches in Rechnung gesetzt.

Hiernach ist die Formel für dieses Barytsalz 2 ($\mathrm{C^4H^4BaN^2O^5}$) + $\mathrm{H^2O}$. Dafs es in der That Wasser enthält, das erst zwischen 180 und 190° C. entweicht, geht aus Versuch III. hervor, durch welchen bewiesen wird, dafs bei Anwendung dieser Temperatur keine Zersetzung eingeleitet wird, dafs vielmehr das bei derselben vom Wasser befreite Salz, wenn es wieder aufgelöst wird, das Wasser wieder aufnimmt.

B. *Das bei niederer Temperatur krystallisirte Barytsalz.*

I. 0,3162 Grm. verloren bei 160° C. 0,0340 Grm. Wasser und darauf bei 180 bis 190° C. nur noch 0,0005 Grm. an Gewicht, im Ganzen also 0,0345 Grm.

II. 0,3664 Grm. gaben bei 125° C. 0,0378 Grm. Wasser ab, und darauf bei 180 bis 190° C. nur noch 0,0014 Grm., im Ganzen also 0,0392 Grm.

III. 0,2817 Grm. der bei 180 bis 190° C. getrockneten Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,1866 Grm. kohlensauren Baryt.

Hieraus ergiebt sich, dafs das bei niederer Temperatur krystallisirte Barytsalz 10,91 und 10,70, im Mittel 10,80 pC. Wasser enthält, dafs aber dieses Wasser schon bei einer Temperatur von 125° C. fast vollständig entweicht, während das heifs krystallisirte bei 160 und selbst bei gegen 180° C. immer noch an 3 pC. Wasser zurückhält. Es ist ein sehr merkwürdiges Verhalten, dafs der nitrosodiglycolamidsaure Baryt, wenn er sich aus heifser Lösung abscheidet, zwar weniger Wasser bindet, als wenn er bei niederer Temperatur krystallisirt, aber diese geringere Menge Wasser weit energischer festhält, als in diesem Falle die gröfsere. Man hätte erwarten sollen, dafs das bei niederer Temperatur gebildete Salz bei einer Temperatur unter 180° C. nur so viel Wasser verlieren würde, dafs die Verbindung entstünde, welche sich aus kochend heifsem Wasser aussondert. Diefs ist aber nicht der Fall. Bei einer Temperatur, bei welcher das letztere Salz unverändert bleibt, verliert ersteres nahezu seinen ganzen Wassergehalt.

Die Zusammensetzung des bei niederer Temperatur aus der Lösung abgeschiedenen Barytsalzes der Nitrosodiglycolamidsäure kann durch die Formel $\mathrm{C^4H^4BaN^2O^5} + 2\,\mathrm{H^2O}$ ausgedrückt werden, welche einen Wassergehalt von 10,81 pC. erfordert.

Nitrosodiglycolamidsaures Silber. — Diese Verbindung krystallisirt in Form kleiner farbloser Prismen, wenn die Mischung warmer verdünnter Lösungen von nitrosodiglycolamidsaurem Kalk und salpetersaurem Silberoxyd der Erkaltung überlassen werden. Die Krystalle scheinen dem schiefen rhombischen System anzugehören, bilden aber meist durch Abstumpfung der Prismenkanten sechs- oder achtseitige Prismen. Auf der weniger oder gar nicht abgestumpften Kante ist eine schiefe Endfläche wie es scheint gerade aufgesetzt. Oft erscheinen die Krystalle zu Zwillingen vereinigt.

Bei der Darstellung dieser Verbindung mufs man, namentlich wenn man die beiden Flüssigkeiten heifs mischt, einen Ueberschufs des Silbersalzes sorgfältig vermeiden, weil sich in diesem Falle der Niederschlag durch ausgeschiedenes Silber grau bis schwarz färbt. Man kann denselben indessen aus heifsem Wasser umkrystallisiren, wenn man dafür Sorge trägt, dafs das überschüssige salpetersaure Silber vor der Auflösung des Salzes durch Waschen mit Wasser entfernt ist.

Das nitrosodiglycolamidsaure Silber löst sich hiernach in heifsem Wasser etwas mehr als in kaltem. Indessen ist es auch in heifsem Wasser nur schwer löslich. Erhitzt man dasselbe im trockenen Zustande, so bräunt es sich, verpufft aber dann sogleich schwach, zum gröfsten Theil weifses Silber zurücklassend. Defshalb kann der Silbergehalt desselben nicht gut durch einfaches Glühen bestimmt werden. Das lufttrockene Salz verliert bei 100 bis 110° noch einige Milligramme an Gewicht, ist aber dann der Formel $\mathrm{C^4H^4Ag^2N^2O^5}$ gemäfs zusammengesetzt, wie die folgende Elementaranalyse

darthut, bei welcher das Salz, um auch das Silber gleichzeitig bestimmen zu können, in mehreren Schiffchen vertheilt in das Verbrennungsrohr gebracht und sehr vorsichtig und langsam erhitzt wurde, wodurch zwar nicht ein Herumschleudern von Silber, wohl aber ein zu schneller Gang der Verbrennung vermieden wurde.

0,2674 Grm. der bei 105° C. getrockneten Substanz lieferten 0,1247 Grm. Kohlensäure, 0,0332 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,1526 Grm. Silber. Durch Verwandlung des im Rohr verspritzten Silbers in Chlorsilber wurden erhalten 0,0021 Grm. dieser Verbindung.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	12,72	12,76
Wasserstoff	1,38	1,06
Silber	57,67	57,45
Stickstoff	28,23	7,45
Sauerstoff		21,28
	100,00	100,00.

Die empirische Formel für diese Verbindung ist demnach:

$$\Theta^4H^4Ag^2N^2\Theta^5.$$

Es kann kein Zweifel sein, dafs die in dem Vorhergehenden als Hydrat und in ihren salzartigen Verbindungen beschriebene Säure als Diglycolamidsäure anzusehen ist, in welcher ein Atom Wasserstoff durch das Radical Nitrosyl ($N\Theta$) vertreten ist. Die Entstehung derselben kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2(\Theta^4H^7N\Theta^4), N^2\Theta^3 = 2(\Theta^4H^6N^2\Theta^5), H^2\Theta.$$

Es bleibt aber zweifelhaft, welcher Wasserstoff durch Nitrosyl vertreten wird, ob der aufserhalb oder innerhalb des Radicals befindliche. Weiterhin werde ich die Gründe auseinandersetzen, welche mich bestimmen, erstere Annahme als die richtige anzusehen.

Von grofsem Interesse ist der Umstand, dafs die Diglycolamidsäure sich zur salpetrigen Säure genau so verhält,

wie das Diäthylamin, während das Aethylamin seinerseits eine der Glycolamidsäure ganz analoge Zersetzung erleidet.

Nach Versuchen von A. W. Hofmann *) wird Aethylamin als salzsaures Salz mit einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Kali destillirt unter Entwickelung von Stickstoff zersetzt. Analog dem Verhalten der Säureradicale enthaltenden Amide sollte sich nebenbei Alkohol bilden; dieser aber geht unter dem Einflufs der salpetrigen Säure in Salpetersäureäther über. Hierin liegt der einzige Unterschied bei dieser Zersetzung und bei der gleichen der Amide electronegativer Radicale, und so auch der Glycolamidsäure, welche Körper keine dem Salpetrigsäureäther analoge Verbindung zu-geben im Stande sind.

Das salzsaure Diäthylamin liefert bei gleicher Behandlung nach Geuther's Angabe **) Nitrosodiäthylin, eine Verbindung, die, obgleich keine Säure, der eben beschriebenen Nitrosodiglycolamidsäure durchaus analog gebildet wird. Die Gleichungen, welche die Entstehungsweisen beider Körper ausdrücken, sind :

$$2(C^4H^{11}N), N^2O^3 = 2(C^4H^{10}N^2O), H^2O$$

$$2(C^4H^7NO^4), N^2O^3 = 2(C^4H^6N^2O^5), H^2O.$$

Dafs der Vorgang bei Zersetzung der Amide durch salpetrige Säure ein ganz anderer ist, als bei gleicher Zersetzung der Imide, beruht ohne Zweifel allein auf dem Umstande, dafs in diesem Falle, indem das Nitrosyl ein Atom Wasserstoff ersetzt, noch ein zweites extraradicales Wasserstoffatom vorhanden ist, welches durch das oxydirende Radical so sehr in labiles Gleichgewicht gebracht wird, dafs es mit dem Sauerstoff dieses Radicals und dem Radical des

---

) Diese Annalen LXXV, 362.

**) Diese Annalen CXXVIII, 151*.

Amides zusammentritt, um die Säure dieses Radicals zu bilden. Ich meine, dafs diese Zersetzung in zwei Phasen vor sich geht, welche durch folgende zwei Gleichungen, in denen R irgend ein Radical bedeutet, ausgedrückt werden können :

$$\text{I.} \quad 2\,N\begin{cases}R\\H,\\H\end{cases}\!\!\begin{matrix}N\Theta\\N\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta \;=\; 2\,N\begin{cases}R\\N\Theta,\\H\end{cases}\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta$$

$$\text{II.} \quad N\begin{cases}R\\N\Theta\\H\end{cases} = \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\Big\}\Theta,\ N^2.$$

In dem Umstande aber, dafs sowohl das Glycocoll als die Diglycolamidsäure in ihrem Verhalten auch zu salpetriger Säure so vollkommene Analogie mit dem Aethylamin und dem Diäthylamin zeigen, als es nur irgend die so verschiedene Natur der Radicale Aethyl und Aciglycolyl gestattet, finde ich einen neuen sehr gewichtigen Beweis für die von mir gleich nach der Entdeckung der Glycolamidsäuren aufgestellte Ansicht von der Constitution dieser Körper. Sie müssen entschieden als Ammoniak aufgefafst werden, in dem 1 oder 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch eben so viele Molecüle des noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthaltenden Radicals Aciglycolyl vertreten sind. Dem entspricht auch die Basicität der Nitrosodiglycolamidsäure, welche wie die Diglycolamidsäure zweibasisch ist.

Die Triglycolamidsäure verhält sich wieder ganz anders zu salpetriger Säure, als die Glycolamidsäure und Diglycolamidsäure. Löst man nämlich diese Säure in Salpetersäure auf und leitet man durch diese Lösung salpetrige Säure, oder fügt man zu derselben salpetrigsaures Kali hinzu, so kann man keine Einwirkung beobachten. In letzterem Fall entwickelt sich sofort salpetrige Säure. Es ist keine Zersetzung derselben zu bemerken, und es findet in der That keine Einwirkung auf die Triglycolamidsäure statt.

Sättigt man nämlich die Lösung mit kohlensaurem Natron und fällt sie mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein Niederschlag, der gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt annähernd eben so viel der an ihrer Schwerlöslichkeit und ihrer eigenthümlichen Krystallisation so leicht erkennbaren Triglycolamidsäure liefert, als zu dem Versuche angewendet worden ist.

Während also die Glycolamidsäure durch salpetrige Säure unter Stickstoffentwickelung in Glycolsäure, die Diglycolamidsäure unter Wasserbildung in Nitrosodiglycolamidsäure übergeführt wird, widersteht die Triglycolamidsäure der Einwirkung der salpetrigen Säure gänzlich. Ich habe aber erwähnt, dafs erstere beiden Körper im Verhalten zu salpetriger Säure dem Aethylamin und Diäthylamin ganz analog sind. Bei der Triglycolamidsäure scheint die Analogie ihre Grenze zu haben. Während nämlich die Triglycolamidsäure von der salpetrigen Säure nicht verändert wird, soll das Triäthylamin durch Einwirkung derselben nach Geuther's *) Angabe, wie das Diäthylamin, Nitrosodiäthylin liefern, was nur durch gleichzeitige Alkoholbildung erklärlich wäre.

In dem kleinen Aufsatz über die Einwirkung des salpetrigsauren Kali's auf salzsaures Triäthylamin, welcher diesem beigefügt ist, habe ich indessen den Beweis geliefert, dafs diese Angabe von Geuther irrig ist; dafs vielmehr reines Triäthylaminsalz durch Kochen mit salpetrigsaurem Kali im Wesentlichen unverändert bleibt. Somit verhält sich also auch die Triglycolamidsäure gegen salpetrige Säure dem Triäthylamin ganz analog, und wird dadurch noch weiterhin

---

) Jenaische Zeitschrift f. Med. u. Naturw. I, 4 (1864) und Archiv der Pharmacie [2] CXXIII, 200.

die Richtigkeit meiner Ansicht bestätigt, dafs die Glycolamidsäuren den Aethylbasen analog zusammengesetzt und als Ammoniak zu betrachten sind, in dem ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch ein, zwei oder drei Molecüle Aciglycolyl vertreten sind.

Da aber die Amide, Imide und Nitrile zweier so durchaus verschiedener Radicale, wie das Aethyl und Aciglycolyl, sich in ganz gleicher Weise unter der Einwirkung überschüssiger salpetriger Säure verhalten, so zwar, dafs die Qualität des Radicals keinen wesentlichen Einflufs auf die Art des chemischen Processes ausübt, wohl aber die Anzahl der im Molecül enthaltenen Radicale, so darf mit ziemlicher Sicherheit vorausgesagt werden, dafs wenigstens gewisse Gruppen ammoniakartiger Verbindungen sich ähnlich verhalten werden. Zunächst ist klar, dafs das Gesetz, welches ich nach diesen Erfahrungen aufstelle, dafs nämlich durch salpetrige Säure die Amide in die dem Wassertypus angehörige Verbindung des Radicals, die Imide in die Nitrosoverbindung übergehen, die Nitrile aber unverändert bleiben, zunächst nur für die Monamine Geltung haben kann, weil die Diamine u. s. w. gröfsere Mengen extraradicalen Wasserstoffs enthalten, als diese. Eine weitere Ausnahme von der Regel würden solche Amide bilden, deren Radicale so leicht oxydirbaren Wasserstoff enthalten, dafs die salpetrige Säure durch ein Atom dieses Wasserstoffs und die beiden extraradicalen Wasserstoffatome zu Stickstoff reducirt werden kann. Unter diesen Umständen bilden sich die Griefs'schen Azokörper. Ich glaube aber annehmen zu dürfen, dafs das Gesetz für die Amide, Imide und Nitrile der Alkoholradicale und der von diesen Radicalen durch äquivalente Substitution ableitbaren Radicale allgemein gültig ist.

Ist dem so, dann ist die salpetrige Säure ein Mittel, um zu untersuchen, ob solche, Radicale enthaltende ammoniak-

artige Körper Amide, Imide oder Nitrile sind. Wirkt diese Säure so ein, dafs entweder eine stickstofffreie Säure oder der salpetrigsaure Aether eines Alkoholradicals entsteht, so hat man es mit einem Amid zu thun. Bildet sich dabei eine Nitrosoverbindung, welche schon unmittelbar durch ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol (Salpetersäurereaction) erkannt werden kann, so ist die Verbindung ein Imid. Endlich bleibt dieselbe unverändert, so darf man sie als ein Nitril betrachten.

Ist diese Ansicht richtig, so ist freilich die rationelle Formel, welche ich bis dahin der Hippursäure zugeschrieben habe, nicht haltbar. Die Hippursäure characterisirt sich in ihrem Verhalten zur salpetrigen Säure als ein Amid, denn sie wird dadurch in eine stickstofffreie Säure, in Benzoglycolsäure, übergeführt. Die Formel der Hippursäure mufs daher sein :

$$N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\Theta^2H(\Theta^7H^5\Theta)\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta\\ H\\ H\end{array}\right.$$

und nicht

$$N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\Theta^2H^2\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta\\ \Theta^7H^5\Theta\\ H\end{array}\right.$$

Endlich würde in Betreff der Constitution der Nitrosodiglycolamidsäure, des Nitrosodiäthylins und der analogen Nitrosoverbindungen noch die Frage zu beantworten sein, welche Stelle das Radical Nitrosyl in diesen Verbindungen einnimmt. Offenbar vertritt es die Stelle von Wasserstoff. Die Frage ist aber eben, welcher Wasserstoff dadurch ausgeschieden wird, der aufserhalb des Radicals oder der innerhalb desselben befindliche. Ich glaube in den theils schon früher bekannten, theils durch diese Arbeit ermittelten

Thatsachen genügenden Grund für erstere Annahme zu finden. Einmal ist nicht abzusehen, wefshalb, wenn das Nitrosyl in der Nitrosodiglycolamidsäure intraradicalen Wasserstoff ersetzte, nur eins der beiden Radicale Aciglycolyl in der Diglycolamidsäure und nicht beide ein Atom Wasserstoff gegen Nitrosyl austauschen. Bei der Annahme dagegen, dafs extraradicaler Wasserstoff dadurch vertreten werde, ist es natürlich, dafs nur einmal NΘ in die Verbindung eintritt, weil nur ein Atom extraradicalen Wasserstoffs in der Diglycolamidsäure vorhanden ist. Wäre erstere Ansicht die richtige, so würde unverständlich bleiben, dafs die Triglycolamidsäure durch salpetrige Säure nicht eine ähnliche Umsetzung erleidet, wie die Diglycolamidsäure, während die andere Ansicht der Indifferenz derselben gegen dieses Agens vollkommen entspricht. Ist es der extraradicale Wasserstoff, welcher durch Nitrosyl ausgetrieben werden kann, so mufs die Triglycolamidsäure, welche keinen solchen Wasserstoff enthält, der Einwirkung der salpetrigen Säure widerstehen.

Diefs sind die Gründe, welche mich bestimmen, der Nitrosodiglycolamidsäure die rationelle Formel

$$N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\Theta^2H^2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}\Theta^2H^2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta\\N\Theta\end{array}\right.$$

zu ertheilen.

Halle a. S., den 19. Februar 1866.

5) Ueber die Einwirkung des salpetrigsauren Kali's auf salzsaures Triäthylamin und über die Trennung des Diäthylamins vom Triäthylamin;

von *Demselben*.

Die Beobachtung, welche ich in vorstehendem Aufsatz niedergelegt habe, dafs die Triglycolamidsäure durch salpetrige Säure gar nicht angegriffen wird, erregte in mir Zweifel, ob die Angabe von Geuther*), dafs Triäthylamin durch salpetrige Säure in Nitrosodiäthylin übergehe, richtig sei. Ich vermuthete, bei den unter Leitung Geuther's von Dr. W. Schultze ausgeführten Versuchen sei ein diäthylaminhaltiges Triäthylamin angewendet worden, und ersterem allein sei die Bildung des beobachteten Nitrosodiäthylins zuzuschreiben.

In dieser Vermuthung bestärkte mich der Umstand, dafs das zu diesen Versuchen verwendete Triäthylamin nur durch fractionirte Destillation gereinigt worden war, wodurch bekanntlich diese Substanz durchaus nicht in reinem Zustande gewonnen werden kann.

Um die Angabe von Geuther zu prüfen, destillirte ich eine concentrirte Lösung eines Gemisches von mit etwas Salpetersäure neutral gemachtem salpetrigsaurem Kali und von salzsaurem Triäthylamin, von dem ich wufste, dafs es noch eine kleine Menge Diäthylamin enthielt. Beim Erhitzen der Mischung in einem Kolben bildeten sich über der Flüssigkeit dicke weifse Nebel, während diese selbst sich trübte. Als die Flüssigkeit kochte, verdichteten sich Oeltröpfchen an den Wänden des Kolbens. Durch anhaltendes Kochen konnten

---

) Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 4 (1864); Archiv d. Pharm. [2] CXXIII, 200.

die Oeltropfen mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergetrieben werden. Sie sammelten sich auf dem wässerigen Destillat an und konnten mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium entwässert und durch Verdunsten des Aethers im Vacuum gewonnen werden. Diese Flüssigkeit hatte alle Eigenschaften des Nitrosodiäthylins. Die Menge derselben war aber nur sehr gering. Allerdings habe ich die kleine Menge, welche im Wasser aufgelöst war, unberücksichtigt gelassen. Dessen ungeachtet liefs der Versuch schon mit Sicherheit schliefsen, dafs nicht die ganze Menge der angewendeten Basis in Nitrosodiäthylin verwandelt worden sein konnte.

Um diefs bestimmt nachzuweisen, destillirte ich den Rückstand in der Retorte mit überschüssigem Natronhydrat und fing das Destillat in Salzsäure auf. Beim Verdunsten der entstandenen salzsauren Lösung blieb eine bedeutende Menge eines Salzes zurück, welches alle Eigenschaften des salzsauren Triäthylamins besafs. Mangel an salpetrigsaurem Kali konnte davon nicht die Ursache sein, dafs dieser Theil der Basis der Zersetzung entgangen war, denn in der von der Destillation rückständigen Mischung war noch eine bedeutende Menge dieses Salzes vorhanden.

Um mich nun zu überzeugen, dafs das salzsaure Triäthylamin im reinen Zustande, also namentlich frei von Diäthylaminsalz, durch salpetrigsaures Kali nicht zersetzt wird, destillirte ich dieses so gewonnene Salz noch einmal mit salpetrigsaurer Kalilösung, konnte aber nichts von den oben beschriebenen Erscheinungen bemerken. Das erhaltene Destillat hinterläfst mit Salzsäure eingedampft nur eine sehr geringe Menge Substanz, welche mit Natronlauge destillirt allerdings ein alkalisch reagirendes Destillat lieferte, das aber schon durch einen einzigen Tropfen Salzsäure übersättigt werden konnte. Mit Platinchlorid lieferte sie kleine Krystalle,

die von denen des Triäthylammoniumplatinchlorids nicht zu unterscheiden waren.

Als dagegen der das salpetrigsaure Kali enthaltende Rückstand in dem Destillirkolben mit Natronhydrat gekocht wurde, entwickelten sich reichlich ammoniakalisch riechende Dämpfe, die in Salzsäure aufgefangen und in Platindoppelsalz verwandelt wurden. Dieses Doppelsalz bildete orangerothe Krystalle, war ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser löslich, dagegen unlöslich in einem Gemisch von Aether und Alkohol. Es besafs alle Eigenschaften des Triäthylammoniumplatinchlorids und eine Bestimmung des Platingehaltes desselben lieferte den Beweis, dafs die in der Lösung des salpetrigsauren Kali's unzersetzt gebliebene Basis frei war von Aethylamin und Diäthylamin. Zu dieser Bestimmung diente nämlich das aus den letzten Mutterlaugen angeschossene Salz, welches, falls noch kleine Mengen dieser beiden Basen vorhanden gewesen wären, am meisten davon hätte enthalten müssen. Dann aber hätte der Platingehalt merklich höher ausfallen müssen, als die Rechnung für das Triäthylammoniumplatinchlorid erfordert. Der Versuch aber lieferte vielmehr einen um fast 0,2 pC. zu geringen Platingehalt.

0,380 Grm. des bei 110° C. getrockneten Salzes hinterliefsen 0,1218 Grm. oder 32,05 pC. Platin. Die Rechnung verlangt 32,21 pC.

Hieraus folgt also, dafs die durch salpetrigsaures Kali nicht zersetzbare Basis reines Triäthylamin war.

Die angegebenen Thatsachen führen zu einer sehr bequemen Methode der Trennung des Diäthylamins vom Triäthylamin. Mischt man nämlich die salzsaure Verbindung des Gemisches dieser beiden Basen mit einer concentrirten neutralen Lösung von salpetrigsaurem Kali, so erhält man im Destillat Nitrosodiäthylin mit einer Spur Triäthylamin. Stellt

man daraus nach der von Geuther*) angegebenen Methode das reine Nitrosodiäthylin dar, löst man dasselbe in concentrirter Salzsäure, dampft die Lösung ein und destillirt mit Natronlauge, so bekommt man reines Diäthylamin.

Aus dem Rückstand im Destillirgefäfs erhält man das Triäthylamin durch Destillation mit Natronlauge ebenfalls rein.

Die Gegenwart von Aethylamin ist auf die Reinheit der Präparate ohne Einflufs, weil diese Substanz durch salpetrigsaures Kali in Salpetrigsäureäther übergeht.

Natürlich kann diese Methode auch zur Untersuchung der Reinheit des Diäthylamins sowohl als des Triäthylamins dienen.

Halle, 19. Februar 1866.

---

6) Notiz über die Einwirkung des Silberoxyds auf Dioxymethylen;

von Demselben.

Nach Butlerow's**) Erfahrungen wird Silberoxyd durch das von ihm entdeckte Dioxymethylen reducirt. Was sich dabei aus letzterem bildet, ist nicht bekannt. Der Umstand, dafs diese Substanz auch aus der Glycolsäure entsteht, wie ich***) nachgewiesen habe, führte mich zu der Meinung, sie möchte als der Aldehyd der einbasischen Glycolsäure anzusehen sein.

$$C^2H^4O^2 + O = C^2H^4O^3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\end{matrix}\right\} + O = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

) Diese Annalen CXXVIII, 153.

**) Daselbst CXI, 249*.

***) Daselbst CXXXVIII, 40*.

In diesem Falle müfste sich daraus durch Einwirkung von Silberoxyd Glycolsäure erzeugen lassen, vorausgesetzt, dafs die Vorsicht angewendet wird, einen Ueberschufs von Silberoxyd zu vermeiden, durch welchen die Glycolsäure weiter oxydirt werden würde.

Der Versuch hat diese Vermuthung indessen nicht bestätigt. Erhitzt man Dioxymethylen mit der zur eventuellen Glycolsäurebildung unzureichenden Menge Silberoxyd und Wasser bis zum Kochen, so findet eine lebhafte Reaction statt. Die Flüssigkeit scheint auch ohne weitere Erhitzung zu sieden. Ich habe nicht durch einen directen Versuch ermittelt, ob diese Erscheinung durch Wärme- oder Gasentwickelung veranlafst ist. Die weiteren Resultate meiner Versuche machen es wahrscheinlich, dafs beide Umstände zu derselben beitragen.

Sättigt man die Mischung mit Kalkmilch und kocht man, so entwickelt sich der Geruch nach Melasse. Dampft man die filtrirte Lösung ein, so scheidet Alkohol aus dem Rückstande ein weifses Kalksalz aus, während das gebildete Methylenitan in Lösung geht. Dieses weifse Kalksalz ist aber nicht glycolsaurer, sondern ameisensaurer Kalk, wie theils durch qualitative Reactionen (verdünnte Schwefelsäure und Ammoniak, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd), theils durch eine Elementaranalyse der nur einmal umkrystallisirten Substanz nachgewiesen worden ist. Letztere führte zu folgenden Zahlen :

0,3092 Grm. (bei 110° C. getrocknet) lieferten 0,1100 Grm. Kohlensäure und 0,0482 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,2342 Grm. eines aus 0,1338 Grm. Kalk und 0,1004 Grm. Kohlensäure bestehenden Rückstandes.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

Kohlenstoff	18,56	18,46	2 C
Wasserstoff	1,73	1,54	2 H
Calcium	30,91	30,77	1 Ca
Sauerstoff	48,80	49,23	4 O
	100,00	100,00.	

Glycolsäure entsteht also nicht bei der Einwirkung des Silberoxyds auf Dioxymethylen und diese Substanz ist entschieden nicht der Aldehyd der Glycolsäure.

Schon Butlerow*) hat nachgewiesen, dafs durch Oxydation aus Dioxymethylen Ameisensäure entstehen kann, und zwar durch Bleisuperoxyd. Allein andererseits bildet sich diese Säure auch nach demselben Forscher**) neben Methylenitan, wenn Dioxymethylen mit Kalkmilch gekocht wird, und so könnte man der Meinung sein, dafs das durch Silberoxyd unzersetzt gebliebene Dioxymethylen erst bei dem nachherigen Kochen mit Kalk das ameisensaure Salz gebildet habe, dafs aber das Dioxymethylen bis zu Kohlensäure und Wasser oxydirt worden sei. Ich habe aber einen Versuch angestellt, bei welchem Silberoxyd und Dioxymethylen in dem Verhältnifs angewendet wurden, dafs durch den Sauerstoff des ersteren das Dioxymethylen gerade auf in zwei Molecüle Ameisensäurehydrat verwandelt werden konnte. In diesem Falle fand sich nur wenig Methylenitan, dagegen eine reichliche Menge Ameisensäure in dem Product, obgleich viel weniger, als die Theorie erwarten liefs. Offenbar erleidet auch die Ameisensäure bei dieser Reaction zum Theil eine weitere Oxydation zu Kohlensäure und Wasser.

Halle, den 20. Februar 1866.

) Diese Annalen CXI, 249.

**) Daselbst CXX, 296*.

Ueber die Einwirkung des essigsauren Chlors auf das Aethylen;

von *Schützenberger* und *Lippmann* *).

Man weifs durch Carius' Untersuchungen, dafs das Aethylen sich in der Wärme direct mit der unterchlorigen Säure zu einfach-chlorwasserstoffsaurem Glycoläther vereinigt, nach der Gleichung :

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O.\\Cl$$

Nach den Versuchen des Einen von uns läfst sich die durch die directe Vereinigung des Essigsäure-Anhydrids und des Unterchlorigsäure-Anhydrids entstehende Verbindung ausdrücken durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}O$; es ist diese von der der unterchlorigen Säure nur darin verschieden, dafs in der ersteren Acetyl an der Stelle von Wasserstoff in der letzteren steht. Wenn diese Betrachtungsweise gegründet ist, so mufs sich das essigsaure Chlor direct mit dem Aethylen verbinden und acetochlorwasserstoffsauren Glycoläther oder eine isomere Verbindung geben, gemäfs der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}O + C_2H_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O.\\Cl$$

Der Versuch hat diese Voraussicht vollkommen bestätigt. — Wasserfreie unterchlorige Säure, dargestellt durch die Einwirkung von trockenem Chlor auf Quecksilberoxyd, wird in 100 oder 50 Grm. kalt gehaltene wasserfreie Essigsäure geleitet, bis die letztere 20 bis 30 pC. der chlorhaltigen Verbindung aufgenommen hat. Sie ist dann zum Viertel ge-

*) Bulletin de la société chimique, 1865, IV, 438.

sättigt, und diefs ist hinreichend, wenn man Explosionen vermeiden will. — In diese Mischung von essigsaurem Chlor und Essigsäure-Anhydrid leiteten wir einen langsamen Strom von trockenem Aethylengas, und kühlten dabei mit Eiswasser. Das Gas wird vollständig absorbirt und die Masse würde sich beträchtlich erwärmen, wenn man nicht das Gefäfs, in welchem die Reaction vor sich geht, in Eiswasser stehen liefse. Wenn das Aethylen nicht mehr gelöst wird, so ist, wie sich nachweisen läfst, jede Spur von essigsaurem Chlor verschwunden; einige Tropfen der Flüssigkeit in Wasser gelöst wirken auf eine schwache Indigolösung nicht mehr ein.

Um das Product der Reaction zu isoliren, braucht man nur eine genügende Menge Wasser zuzusetzen und zu schütteln. Das überschüssig vorhandene Essigsäure-Anhydrid löst sich, und an dem Boden des Gefäfses sammelt sich eine farblose Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wurde, nach wiederholtem Waschen zur Entfernung der letzten Spuren Essigsäure und nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium, der Destillation unterworfen. Das Sieden beginnt bei 148^0, und zwei Drittel des Productes gehen bei dieser Temperatur über; das Thermometer steigt dann rasch auf 190^0, und hier geht eine gewisse Menge einer zweiten farblosen Flüssigkeit über, während ein dritter, bei noch höherer Temperatur siedender Körper zurückbleibt.

Die bei 148^0 siedende Flüssigkeit ist nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften der acetochlorwasserstoffsaure Glycoläther $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O$ / Cl. Sie wird durch Kali oder Kalk leicht zersetzt, und giebt dabei ein characteristisch riechendes sehr flüchtiges Product, welches Aethylenoxyd sein mufs. Mit Wasser erhitzt giebt sie Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure. Die Zusammensetzung wurde der angegebenen Formel entsprechend gefunden :

	berechnet		gefunden	
C_4	48	39,2	39,19	39,40
H_7	7	5,7	5,95	5,90
Cl	35,5	28,9	28,5	
O_2	32	—	—	
	122,5.			

Diese Resultate lassen keinen Zweifel bezüglich der Natur dieses Productes, welches zuerst durch die gleichzeitige Einwirkung von Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure auf das Glycol erhalten worden war. — Unser neues Verfahren könnte selbst ein bequemes Mittel zur Darstellung des Glycols abgeben, wenn die Bereitung der unterchlorigen Säure leichter wäre.

Das bei etwa 190° siedende Product erhielten wir in zu geringer Menge, als dafs wir es hätten gründlicher untersuchen können. Bei der Analyse ergab es 33,50 pC. C, 4,58 pC. H und 37,60 pC. Cl. Es enthält also weniger Kohlenstoff und mehr Chlor als die vorhergehende Flüssigkeit.

Wir haben festgestellt, dafs andere Kohlenwasserstoffe, und namentlich das Acetylen, das Benzin und das Naphtalin, sich mit dem essigsauren Chlor zu neuen Verbindungen vereinigen, deren genauere Untersuchung wir uns vorbehalten.

Das essigsaure Jod $\left.\begin{matrix}3\ C_2H_3O \\ J'''\end{matrix}\right\} O_3$ wirkt gleichfalls auf gewisse Kohlenwasserstoffe ein.

Synthetische Untersuchungen über Aether;

von *E. Frankland* und *B. F. Duppa.*

(Schlufs der S. 224 abgebrochenen Abhandlung.)

Einwirkung von Natrium und Methyljodür auf Essigsäureäther.

Essigsäureäther wurde mit Natrium behandelt, wie diefs für die entsprechende Reaction oben (S. 207) beschrieben wurde; aber bei der nachherigen Behandlung der Natriumverbindung ergab es sich nicht als nothwendig, das Gemisch der letzteren mit Methyljodür in einem Digestor zu erhitzen. Diese Substanzen wirken schon bei einer unterhalb des Siedepunktes des Methyljodürs liegenden Temperatur sehr lebhaft und vollständig auf einander ein. Nach Beendigung der Einwirkung des Natriums liefsen wir defshalb die Temperatur sinken, bis die Flüssigkeit in dem Kolben *A* (vgl. S. 207 f.) festzuwerden begann; und nachdem die Vorlage *C* mit dem noch rückständigen Natrium weggenommen war, wurde das Ende der Kühlröhre in den Hals des Kolbens eingesetzt. Ein Ueberschufs von Methyljodür wurde nun langsam durch Eingiefsen in die Kühlröhre zugesetzt. Eine lebhafte Einwirkung trat sofort ein, unter Bildung einer grofsen Menge Jodnatrium. Damit diese Einwirkung vollständig vor sich gehe, wurde 1 Atom Methyljodür auf je 1 Atom angewendeten Natriums als hinreichend befunden. Der ätherartige Theil des Productes in dem Kolben blieb nun, selbst nach dem Erkalten, flüssig; das Jodnatrium setzte sich als ein dichter Niederschlag ab. Wasser wurde dann zugesetzt, und der Inhalt des Kolbens der Destillation unterworfen. In der Vorlage verdichteten sich Wasser, Alkohol und eine auf der wässerigen Schichte schwimmende ölige

Flüssigkeit. Als von der letzteren Nichts mehr überging, wurde der Inhalt der Retorte mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, mehr Wasser zugesetzt, und die Destillation mit gewechselter Vorlage fortgesetzt. Das auf diese Art erhaltene saure Destillat enthielt keine Ameisensäure und bestand hauptsächlich aus Essigsäure mit Spuren von höheren Gliedern aus derselben Säurereihe.

Der wässerige Theil des Destillats wurde von dem öligen geschieden und in einem Oelbad der Destillation unterworfen. Eine beträchtliche Menge einer geistigen Flüssigkeit ging über, welche nach der Rectification über Aetzkalk bei 78,5° siedete und aus reinem Alkohol bestand. Bei einer Verbrennung wurden 52,29 pC. C und 12,98 pC. H erhalten, während sich für Alkohol 52,17 pC. C und 13,04 pC. H berechnen.

Der ölige Theil des Destillats wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Er begann bei 75° zu sieden, aber das Thermometer stieg rasch auf 183°, und zwischen dieser Temperatur und 184° ging fast Alles von der noch rückständigen grofsen Menge Flüssigkeit über.

Ungeachtet der Siedepunkt dieser Flüssigkeit sich so constant zeigte, ergab sich doch aus zahlreichen Analysen, dafs sie ein Gemisch war, und die hierbei erhaltenen Zahlen standen in Einklang mit der Annahme, dafs sie aus zwei Körpern mit den Formeln $C_7H_{12}O_3$ und $C_8H_{14}O_3$ bestehe. Es war nun klar, dafs die uns jetzt beschäftigende Flüssigkeit ganz die der bei der correspondirenden Reaction mit Aethyljodür erhaltenen und in dem vorhergehenden Theil dieser Untersuchung beschriebenen entsprechende war, und dafs sie aus den, mit den bei der letzteren Reaction erhaltenen Verbindungen homologen Körpern : *methylacetonkohlensaurem Aethyl* und *dimethylacetonkohlensaurem Aethyl* bestand. Zur

Scheidung dieser Körper, deren Siedepunkte sich offenbar sehr nahe kommende wenn nicht identische sind, benutzten wir ihr verschiedenes Verhalten gegen siedende wässerige Kalilösung; das dimethylacetonkohlensaure Aethyl wird, wie das diäthylacetonkohlensaure Aethyl, bei dieser Behandlung kaum angegriffen, während das methylacetonkohlensaure Aethyl, wie die ihm homologe Aethylverbindung, rasch zersetzt wird. Wie erhielten durch Kochen einer mehrere Unzen betragenden Menge der Mischung beider Aether mit wässerigem Kali eine Flüssigkeit, die durch wiederholte Rectificationen zu zwei Substanzen, einer bei etwa 80° und einer zweiten constant bei 184° siedenden, geschieden wurde. Die letztere ergab bei der Analyse die folgenden Resultate:

I.	0,2001	Grm. gaben	0,4435	CO_2	und	0,1598	H_2O.
II.	0,1647	„	0,3652	„	„	0,1317	„
III.	0,3040	„	0,6728	„	„	0,2399	„
IV.	0,2739	„	0,6052	„	„	0,2218	„
V.	0,3319	„	0,7388	„	„	0,2721	„
VI.	0,2548	„	0,5686	„	„	0,2075	„

Die aus diesen Zahlen abzuleitende Zusammensetzung stimmt sehr gut mit der nach der Formel des dimethylacetonkohlensauren Aethyls

$$C_4\begin{cases} H_3 \\ O \\ (CH_3)_2 \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

sich berechnenden:

	berechnet		gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_8	96	60,76	60,45	60,47	60,36	60,26	60,71	60,86
H_{14}	14	8,86	8,87	8,88	8,77	9,00	9,11	9,05
O_3	48	30,38	—	—	—	—	—	—
	158	100,00.						

Die Bildung des dimethylacetonkohlensauren Aethyls aus dem Essigsäureäther erklärt sich nach den beiden folgenden Gleichungen :

$$2\,C_2\begin{cases}H_3\\O\\OC_2H_5\end{cases} + Na_2 = C_4\begin{cases}H_3\\O\\Na_2\\O\\OC_2H_5\end{cases} + C_2H_5OH + H_2$$

Essigsäureäther — Alkohol.

$$C_4\begin{cases}H_3\\O\\Na_2\\O\\OC_2H_5\end{cases} + 2\,CH_3J = C_4\begin{cases}H_3\\O\\(CH_3)_2\\O\\OC_2H_5\end{cases} + 2\,NaJ.$$

dimethylaceton-kohlens. Aethyl

Das dimethylacetonkohlensaure Aethyl ist eine farblose, etwas ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringendem, angenehmem und aromatischem Geruch und scharfem brennendem Geschmack. Es ist kaum löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Sein specifisches Gewicht ist 0,9913 bei 16°. Es siedet constant bei 184° und destillirt ohne Veränderung. Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab die folgenden Zahlen :

Gewicht der Flüssigkeit	0,1993 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	54,09 CC.
Temperatur des Bades	194°
Barometerstand	763,5 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	76,0 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	15,7 MM.

Aus diesen Daten leitet sich die Dampfdichte zu 5,36 ab. Für die oben gegebene Formel und eine Condensation auf 2 Volume berechnet sie sich zu 5,45.

Dimethylacetonkohlensaures Aethyl wird durch eine wässerige Lösung von Kali oder Natron nur sehr langsam angegriffen. Eine gewisse Menge desselben wurde mit zwei

verschiedenen Portionen starker Kalilösung, unter Anwendung einer Vorrichtung, welche das Verdampfende condensirte und zurückfliefsen liefs, 8 bis 10 Stunden lang gekocht, ohne dafs eine Verringerung des Volums bemerklich gewesen wäre.

Durch alkoholische Kalilösung wird es in der Kälte nur sehr langsam zersetzt, aber bei dem Erhitzen bis zum Kochen erfolgt vollständige Zersetzung innerhalb sehr kurzer Zeit. Die Einwirkung ist dieselbe, wie bei der Anwendung von Barytwasser.

Barytwasser wirkt auf dimethylacetonkohlensaures Aethyl schon in der Kälte ein; kohlensaures Baryum wird sofort ausgeschieden. Bei 100° ist die Zersetzung in wenigen Minuten vollendet; wird dann das Gemisch der Destillation unterworfen, so gehen Alkohol und eine leichte ätherartige Flüssigkeit über. Die letztere, zur Beseitigung von Alkohol mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und mittelst Aetzkalk getrocknet, ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen :

I. 0,2083 Grm. gaben 0,5301 CO_2 und 0,2220 H_2O.

II. 0,2594 Grm. gaben 0,6572 CO_2 und 0,2728 H_2O.

Bei Berücksichtigung der Bildungsweise lassen diese Resultate ersehen, dafs der der Analyse unterworfene Körper *dimethylirtes Aceton* ist, die dem diäthylirten Aceton wirklich homologe und mit dem äthylirten Aceton isomere Verbindung. Die gefundene Zusammensetzung stimmt mit der nach der Formel $\left\{\begin{matrix} CMeO \\ CMe_2H \end{matrix}\right.$ sich berechnenden :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	im Mittel
C_5	60	69,77	69,41	69,10	69,26
H_{10}	10	11,63	11,84	11,68	11,76
O	16	18,60	—	—	—
	86	100,00.			

Die Bildung des dimethylirten Acetons aus dem dimethylacetonkohlensauren Aethyl durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilösung erklärt sich durch die Gleichung :

$$C_4\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline (CH_3)_2\\ \hline O\\ OC_2H_5\end{array}\right. + 2\,KHO = C\left\{\begin{array}{l}O\\ OK\\ OK\end{array}\right. + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} + C_3\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline (CH_3)_2\\ H\end{array}\right.$$

dimethylaceton-kohlens. Aethyl — kohlens. Kalium — dimethylirtes Aceton.

Die oben gegebene Formel für das dimethylirte Aceton ist auf den Radicaltypus in folgender Weise condensirt :

$$C_3\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline (CH_3)_2\\ H\end{array}\right. = C_3\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ O\\ \hline Me_2\\ H\end{array}\right. = \left\{\begin{array}{l}CMeO\\ CMe_2H\end{array}\right.$$

Das dimethylirte Aceton ist eine farblose durchsichtige leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem, zugleich an den von Petersilie und von Aceton erinnerndem Geruch. Sein specifisches Gewicht ist 0,8099 bei 13°, und es siedet bei 93,5°. Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab die folgenden Zahlen :

Gewicht der Flüssigkeit	0,1378 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	58,00 CC.
Temperatur des Bades	120°
Barometerstand	744 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	75 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	15,3 MM.

Aus diesen Daten leitet sich die Dampfdichte zu 2,92 ab; die für die Formel $C_5H_{10}O$ und eine Condensation auf 2 Volume sich theoretisch berechnende Dampfdichte ist 2,97.

Das dimethylirte Aceton ist der homologen Aethylverbindung in allen chemischen Eigenschaften sehr ähnlich; wie das diäthylirte Aceton wird auch es nur schwierig oxydirt und bildet es nicht leicht mit zweifach-schwefligsaurem Na-

trium eine krystallinische Verbindung, zeigt also in dieser Beziehung einen bestimmten Unterschied von dem mit ihm isomeren äthylirten Aceton und auch von dem weiter unten beschriebenen methylirten Aceton.

Es wurde oben erwähnt, dafs die ätherartige Flüssigkeit, aus welcher das dimethylacetonkohlensaure Aethyl durch Kochen mit wässerigem Kali erhalten wurde, noch einen anderen, vermuthlich mit äthylacetonkohlensaurem Aethyl homologen Körper enthielt. Die folgenden Analysen der ätherartigen Flüssigkeit, bevor dieselbe mit wässerigem Kali gekocht war, zeigen die Anwesenheit dieses Körpers an, welcher als *methylacetonkohlensaures Aethyl* bezeichnet werden kann. Diese Analysen wurden mit den Producten von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

I. 0,4248 Grm. gaben 0,9289 CO_2 und 0,3316 H_2O.
II. 0,3008 Grm. gaben 0,6580 CO_2 und 0,2364 H_2O.
III. 0,2644 Grm. gaben 0,5774 CO_2 und 0,2104 H_2O.

	I.	II.	III.	im Mittel
C	59,64	59,66	59,56	59,62
H	8,67	8,73	8,84	8,75.

Diese Zahlen stimmen sehr nahe mit denen überein, welche man bei der Analyse eines Gemisches gleicher Gewichte von dimethylacetonkohlensaurem Aethyl ($C_8H_{14}O_3$) und methylacetonkohlensaurem Aethyl ($C_7H_{12}O_3$) erhalten sollte, nämlich 59,54 pC. Kohlenstoff und 8,60 pC. Wasserstoff. Alle Versuche, diese beiden Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation von einander zu scheiden, schlugen fehl, in Folge davon, dafs ihre Siedepunkte nahe zusammenfallen, wenn sie nicht ganz identisch sind. Bei einer Operation jedoch, bei welcher die Einwirkung des Natriums auf den Essigsäureäther nicht so weit getrieben worden war, erhielten wir ein Product, das fast nur aus methylacetonkohlensaurem Aethyl

bestand, wie die Analyse desselben ausweist, welche eine der Formel

$$C_4\begin{cases}H_3\\ \overline{O}\\ \overline{CH_3}\\ H\\ \overline{O}\\ OC_2H_5\end{cases}$$

entsprechende Zusammensetzung ergab.

0,2624 Grm. gaben 0,5637 CO_2 und 0,2017 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_7	84	58,33	58,59
H_{12}	12	8,33	8,54
O_3	48	33,34	—
	144	100,00.	

Da wir fanden, dafs dieser Körper bereits im vollkommen reinen Zustand durch Geuther *) erhalten worden war, so machten wir keine weiteren Versuche, ihn vollständiger von dem dimethylacetonkohlensauren Aethyl zu trennen, namentlich da seine Anwesenheit in den oben analysirten Gemischen durch die in dem Nachstehenden beschriebene Isolirung des methylirten Acetons — des von ihm sich ableitenden Ketons — erwiesen ist.

Geuther's Beschreibung der Eigenschaften des methylacetonkohlensauren Aethyls haben wir nur, im Widerspruch mit der Angabe dieses Chemikers, hinzuzufügen, dafs es durch wässeriges Kali sehr leicht, unter Bildung von methylirtem Aceton, gemäfs der folgenden Gleichung zersetzt wird :

$$\underset{\text{methylaceton-kohlens. Aethyl}}{C_4\begin{cases}H_3\\ \overline{O}\\ \overline{CH_3}\\ H\\ \overline{O}\\ OC_2H_5\end{cases}} + 2\,KHO = \underset{\text{kohlens. Kalium}}{C\begin{cases}O\\ OK\\ OK\end{cases}} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{methylirtes Aceton.}}{C_3\begin{cases}H_3\\ \overline{O}\\ \overline{CH_3}\\ H_2\end{cases}}$$

*) Göttinger Anzeigen 1863, 281; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1863, 323.

Auf den Radicaltypus condensirt wird die Formel des methylirten Acetons $\left\{\begin{matrix} CMeO \\ CMeH_2 \end{matrix}\right.$. Dieser Körper wird am Besten in der Art rein erhalten, dafs man ihn mit zweifach-schwefligsaurem Natrium vereinigt, die auf diese Art entstehende schöne krystallinische Verbindung zur Beseitigung von Spuren von dimethylirtem Aceton zwischen Fliefspapier ausprefst, sie über Schwefelsäure im leeren Raume stehen läfst, und dann das methylirte Aceton durch Destillation dieser Verbindung mit wässerigem Kali wieder abscheidet. Die so erhaltene Flüssigkeit ergab, nach dem Entwässern mittelst Aetzkalk und Rectification, die der obigen Formel entsprechende Zusammensetzung :

I. 0,1946 Grm. gaben 0,4759 CO_2 und 0,1981 H_2O.

II. 0,1461 Grm. gaben 0,3557 CO_2 und 0,1504 H_2O.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	im Mittel
C_4	48	66,66	66,69	66,40	66,55
H_8	8	11,11	11,31	11,44	11,37
O	16	22,23	—	—	—
	72	100,00.			

Das methylirte Aceton ist eine farblose, durchsichtige, leichtbewegliche Flüssigkeit, dem Chloroform ähnlich aber mehr stechend riechend. Es ist ziemlich löslich in Wasser, und etwas auch in einer gesättigten Kochsalzlösung. Sein specifisches Gewicht ist 0,8125 bei 13°. Es siedet bei 81°. Die Dampfdichte wurde für es aus den folgenden Daten = 2,52 gefunden; die theoretisch sich berechnende ist 2,49.

Gewicht der Flüssigkeit	0,1166 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	55,39 CC.
Temperatur des Bades	112°
Barometerstand	757 MM.
Differenz der Quecksilberstände aufserhalb und innerhalb der Röhre	83,5 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	15,7 MM.

Wir besprechen weiter unten die Gründe, welche uns das methylirte Aceton mit dem von Freund *) beschriebenen, durch Behandlung des Acetylchlorids mit Zinkäthyl erhaltenen Aethyl-Acetyl als identisch betrachten lassen.

Das methylirte Aceton bildet mit zweifach-schwefligsaurem Natrium eine schöne krystallinische Verbindung und ist bezüglich seiner anderen chemischen Eigenschaften dem äthylirten Aceton so ähnlich, dafs eine weitere Beschreibung derselben unnöthig ist. Es hält Alkohol mit solcher Hartnäckigkeit zurück, dafs eine Scheidung von dieser Flüssigkeit, durch Waschen und Behandeln mit Chlorcalcium, fast unmöglich ist. Diese Scheidung gelingt jedoch leicht durch Behandlung mit zweifach-schwefligsaurem Natrium.

Wir behalten uns für eine spätere Mittheilung die Beschreibung der Producte vor, welche sich durch die Ersetzung von Wasserstoff in dem Methyl des Essigsäureäthers durch Methyl ableiten; aber erwähnen wollen wir noch, bevor wir die jetzt in Betrachtung stehende Reaction verlassen, dafs wir einen mit Buttersäureäther isomeren Aether erhalten haben, dessen Bildung die beiden folgenden Gleichungen erklären :

$$C_2\left\{\begin{array}{l} H_3 \\ \hline O \\ OC_2H_5 \end{array}\right. + Na_2 = C_2\left\{\begin{array}{l} Na_2 \\ H \\ \hline O \\ OC_2H_5 \end{array}\right. + H_2;$$

Essigsäure-äther

$$C_2\left\{\begin{array}{l} Na_2 \\ H \\ \hline O \\ OC_2H_5 \end{array}\right. + 2\,CH_3J = C_2\left\{\begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ H \\ \hline O \\ OC_2H_5 \end{array}\right. + 2\,NaJ.$$

Dimethylessig-säureäther

*) Diese Annalen CXVIII, 1.

Bei der Behandlung dieses Aethers mit alkoholischer Kalilösung wird er zersetzt, unter Bildung von Alkohol und dimethylessigsaurem Kalium. Durch Destillation des letzteren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wird die mit der Buttersäure isomere Dimethylessigsäure als eine ölige, in Wasser ziemlich lösliche Flüssigkeit erhalten. Bei Behandlung mit kohlensaurem Silber giebt sie leicht ein krystallinisches Silbersalz, das, mit Wasser gut gewaschen und im leeren Raume getrocknet, bei der Analyse die folgenden Zahlen ergab :

I. 0,3920 Grm. gaben 0,3505 CO_2, 0,1287 H_2O und 0,2172 Ag.

II. 0,3837 Grm. gaben 0,3399 CO_2, 0,1246 H_2O und 0,2135 Ag.

Die hieraus sich ableitende Zusammensetzung entspricht der Formel des dimethylessigsauren Silbers :

$$C_2\begin{cases}(CH_3)_2\\ H\\ \hline O\\ OAg\end{cases}$$

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	im Mittel
C_4	48	24,61	24,38	24,16	24,27
H_7	7	3,59	3,65	3,61	3,63
Ag	108	55,38	55,41	55,64	55,52
O_2	32	16,42	—	—	—
	195	100,00.			

Einwirkung von Natrium und Amyljodür auf Essigsäureäther.

Für diese Einwirkung wurden die von dem Essigsäureäther sich ableitenden Natriumverbindungen wie vorher dargestellt, und dann mehrere Stunden lang mit Amyljodür bei dem Siedepunkt des Gemisches behandelt. Nachdem alles Natrium zu Jodnatrium umgewandelt worden war, wurde Wasser hinzugesetzt und die aufschwimmende Flüssigkeit decantirt. Wir behalten uns die vollständige Beschreibung

dieser Flüssigkeit für eine spätere Mittheilung vor und wollen uns hier auf die Abscheidung der Oenanthylsäure aus ihr beschränken, die in folgender Weise erhalten wurde. Das rohe Product wurde nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium der Rectification unterworfen, der zwischen 170 und 190° siedende Antheil besonders aufgesammelt und durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung zersetzt. Durch diese Behandlung wurde, was von amylacetonkohlensaurem und diamylacetonkohlensaurem Aethyl zugegen gewesen war, zersetzt und das Kaliumsalz einer Säure erhalten, die sich von der Essigsäure durch Substitution von einem Atom Amyl an die Stelle von einem Atom Wasserstoff ableitet. Das in dieser Art gebildete Kaliumsalz wurde mit überschüssiger, stark verdünnter Schwefelsäure destillirt. Auf dem Destillat schwamm eine ölige, der Oenanthylsäure ähnlich riechende Säure. Diese Säure wurde zu einem Ammoniumsalz umgewandelt und aus dem letzteren ein Silbersalz durch Fällung dargestellt. Mit kaltem Wasser gut ausgewaschen ergab dieses Salz eine der Formel des amylessigsauren oder önanthylsauren Silbers

$$C_2\begin{cases} C_5H_{11} \\ H_2 \\ \hline O \\ OAg \end{cases}.$$

entsprechende Zusammensetzung.

0,2423 Grm. gaben 0,3159 CO_2, 0,1204 H_2O und 0,1108 Ag.

	berechnet		gefunden
C_7	84	35,44	35,56
H_{13}	13	5,49	5,52
Ag	108	45,57	45,72
O_2	32	13,50	13,20
	237	100,00	100,00.

Wir haben auch das Baryumsalz dieser Säure untersucht, welches eine amorphe seifenartige Substanz ist. Bei 100°

getrocknet gaben 0,2715 Grm. 0,1599 schwefelsaures Baryum, entsprechend 34,62 pC. Baryum. Oenanthylsaures Baryum enthält 34,69 pC. Baryum. Wir legen weiter unten die Gründe dar, welche uns die Amylessigsäure als mit der Oenanthylsäure identisch betrachten lassen.

Wir haben in dem Vorhergehenden uns möglichst auf die Angabe experimental erlangter Resultate beschränkt und jedes Eingehen auf die theoretischen Betrachtungen, die sich unserer Beachtung aufdrängten, vermieden. Es wird jedoch jetzt nöthig, auf unsere Resultate einen Rückblick zu werfen, um ihnen die ihnen zukommende Stelle unter den chemischen Erscheinungen anzuweisen und ihre mögliche Tragweite für künftige Untersuchungen in derselben Richtung anzugeben. Am Zweckmäfsigsten werden wir diefs in zwei Abschnitten besprechen : in dem einen die Betrachtungen darlegen, welche sich an die Bildung der Carboketonsäuren-Aether knüpfen, die sich von der Verdoppelung des Atoms des Essigsäureäthers ableiten, und in dem zweiten die Betrachtungen, zu welchen die Ersetzung des Wasserstoffs in dem Methyl des Essigsäureäthers durch Alkoholradicale veranlafst.

I. *Constitution und chemische Beziehungen der Aether und Ketone, welche sich von der Verdoppelung des Atoms des Essigsäureäthers ableiten.*

Es ist immer schwierig, einer ganz neuen Reihe organischer Körper ihre richtige Stelle unter anderen Familien anzuweisen, und diefs ist namentlich dann der Fall, wenn jene Körper, so wie die jetzt in Betrachtung stehenden, nur wenige deutliche Beziehungen zu anderen Reihen zeigen. Nicht ohne eine gewisse Unschlüssigkeit in Beziehung auf die ihnen schliefslich anzuweisende Stelle sind wir dazu

gekommen, diese Körper als die Aether eigenthümlicher Säuren zu betrachten, welche letzteren aus Ketonen und Kohlensäure zusammengesetzt sind und die allgemeine Formel haben :

$$C_4^{x}\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline C_nH_{2n+1}\\ C_nH_{2n+1}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right. = C_3^{VIII}\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ O\\ \hline C_nH_{2n+1}\\ C_nH_{2n+1}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right. = C_2^{VI}\left\{\begin{array}{l}C\left|\begin{array}{l}CH_3\\ O\end{array}\right.\\ C_nH_{2n+1}\\ C_nH_{2n+1}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right.$$

Sehen wir nur auf die Resultate der Einwirkung der caustischen Alkalien auf die Aethyläther dieser Säuren und nehmen eine Formel an, welche sich zur Erklärung dieser Einwirkung am Besten eignet, so kommen wir zu dem folgenden sehr einfachen Ausdruck für diese Aether

$$C\left\{\begin{array}{l}O\\ OC_nH_{2n-1}.\\ OC_2H_5\end{array}\right.$$

Diefs ist offenbar die Formel des Kohlensäureäthers :

$$C\left\{\begin{array}{l}O\\ OC_2H_5,\\ OC_2H_5\end{array}\right.$$

in welchem 1 Atom Aethyl durch das der Allylreihe zugehörende Radical C_nH_{2n-1} ersetzt ist; und die Einwirkung von ätzenden Alkalien auf methylacetonkohlensaures Aethyl z. B. wäre durch folgende Gleichung auszudrücken :

$$C\left\{\begin{array}{l}O\\ OC_4H_7\\ OC_2H_5\end{array}\right. + 2\,KHO = C\left\{\begin{array}{l}O\\ OK\\ OK\end{array}\right. + \left.\begin{array}{c}C_4H_7\\ H\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{c}C_2H_5\\ H\end{array}\right\}O$$

methylaceton-kohlens. Aethyl — kohlens. Kalium — methylirtes Aceton — Alkohol.

Ungeachtet des sehr einfachen Ausdrucks, welcher in dieser Weise für diese Reaction gegeben und mit Kane's Ansichten über die Constitution des Acetons im Einklang ist, können wir ihn nicht annehmen, ohne andere gut gezeichnete Reactionen in der Ketonfamilie verwickelter werden zu lassen und den sehr offenbaren Unterschied zwischen der Keton- und der Alkoholfamilie zu übersehen. Diese alkoholartige

Seite des Ketoncharacters, wenn wir uns so ausdrücken dürfen, welche durch die zahlreichen von Kane beschriebenen Verbindungen hervorgehoben wird, verdient mehr Beachtung, als ihr bisher zu Theil wurde, und defshalb haben wir auf ihre Beziehungen zu den jetzt in Rede stehenden Verbindungen aufmerksam gemacht, wenn es uns auch, so wie sie jetzt sich zu erkennen giebt, nicht möglich ist, uns auf sie für die Deutung der jetzt zu betrachtenden Reactionen zu stützen.

In den rationellen Formeln, welche wir für die Aether der Carboketonsäuren angenommen haben, erkennt man ohne Schwierigkeit noch die zwei Essigsäureäther-Atome, welche die neuen Körper entstehen lassen. Nehmen wir als Beispiel die Bildung des methylacetonkohlensauren Aethyls, so läfst sich annehmen, dafs durch die Einwirkung des Natriums auf 1 Atom Essigsäureäther dieses zu einem dem Aethylen $(C_2H_4)''$ äquivalenten Körper umgewandelt werde :

$$2\,C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\ \hline O\\ OC_2H_5\end{matrix}\right. + Na_2 = 2\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\ Na\\ \hline O\end{matrix}\right.\right)'' + 2\,\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\Big\}O + H_2$$

Essigsäure-äther Alkohol

und dafs dieser zweiatomige Körper dann mit einem Atom unveränderten Essigsäureäthers, die zwei Radicale des letzteren zusammenhaltend, sich vereinige :

$$C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\ \hline O\\ OC_2H_5\end{matrix}\right. + \left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\ Na\\ \hline O\end{matrix}\right.\right)'' = \left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\ Na\\ \hline O\end{matrix}\right.\right)''\\ C\left\{\begin{matrix}O\\ OC_2H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. \text{ oder } C_4x\left\{\begin{matrix}H_3\\ \hline O\\ \hline H\\ Na\\ \hline O\\ OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Essigsäure-äther Natracetonkohlens. Aethyl.

Die Ersetzung des Natriums durch Methyl läfst dann das natracetonkohlensaure Aethyl in methylacetonkohlensaures Aethyl übergehen :

$$C_4x\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline H\\ Na\\ \hline O\\ OC_2H_5\end{array}\right. + CH_3J = C_4x\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline H\\ CH_3\\ \hline O\\ OC_2H_5\end{array}\right. + NaJ.$$

Die hier entwickelte Constitution der Carboketonsäurenäther zeigt die Existenz einer Verbindung an, für welche der Werth von n in der oben gegebenen allgemeinen Formel = 0 ist. Ein solcher Aether würde entstehen durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf natracetonkohlensaures Aethyl oder dinatracetonkohlensaures Aethyl :

$$\underset{\text{natraceton-kohlens. Aethyl}}{C_4x\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline H\\ Na\\ \hline O\\ OC_2H_5\end{array}\right.} + HCl = \underset{\text{acetonkohlen-saures Aethyl}}{C_4x\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline H\\ H\\ \hline O\\ OC_2H_5\end{array}\right.} + NaCl$$

$$\underset{\text{dinatraceton-kohlens. Aethyl}}{C_4x\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline Na_2\\ \hline O\\ OC_2H_5\end{array}\right.} + 2\,HCl = \underset{\text{acetonkohlen-saures Aethyl.}}{C_4x\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline H_2\\ \hline O\\ OC_2H_5\end{array}\right.} + 2\,NaCl$$

Der auf diese Art angezeigte carboketonsaure Aether ist in der That von Geuther nach der ersten der beiden vorstehenden Gleichungen erhalten worden und wird von ihm in der oben citirten Abhandlung unter der Bezeichnung *Dimethylencarbonsäureäthylenäther* beschrieben. Geuther scheint auch die Säure aus diesem Aether im freien Zustand erhalten zu haben, welche sich bei dem Zusammenbringen des letzteren mit Wasser bildet, indessen von ihm nicht näher untersucht worden ist.

$$\underset{\text{Acetonkohlens. Aethyl}}{C_4x\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline H_2\\ \hline O\\ OC_2H_5\end{array}\right.} + H_2O = \underset{\text{Acetonkohlensäure}}{C_4x\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \hline O\\ \hline H_2\\ \hline O\\ OH\end{array}\right.} + \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{array}{l}C_2H_5\\ H\end{array}\right\}O}$$

Das acetonkohlensaure Aethyl sollte mit überschüssigem Barytwasser oder alkoholischer Kalilösung gekocht, in Uebereinstimmung mit den homologen Reactionen, Alkohol, das kohlensaure Salz der angewendeten Base und Aceton geben, gemäfs der folgenden Gleichung :

$$C_4{}^{x}\left\{\begin{array}{l}H_3\\\hline O\\\hline H_2\\\hline O\\OC_2H_5\end{array}\right. + 2\,KHO = C\left\{\begin{array}{l}O\\OK\\OK\end{array}\right. + \begin{array}{c}C_2H_5\\H\end{array}\Big\}O + C_3{}^{VIII}\left\{\begin{array}{l}H_3\\\hline O\\\hline H_3\end{array}\right.$$

Acetonkohlens. Aethyl — Kohlens. Kalium — Alkohol — Aceton.

Die Zersetzung der Carboketonsäuren-Aether durch caustische Alkalien läfst sich bei Anwendung der oben gegebenen allgemeinen Formeln leicht ausdrücken; aufser Alkohol wird das kohlensaure Salz des angewendeten Alkalimetalls und ein Keton gebildet, welches drei Atome Kohlenstoff weniger enthält als der Carboketonsäure-Aether.

$$C_4{}^{x}\left\{\begin{array}{l}H_3\\\hline O\\\hline C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\\\hline O\\OC_2H_5\end{array}\right. + 2\,KHO = C_3{}^{VIII}\left\{\begin{array}{l}H_3\\\hline O\\\hline C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\\H\end{array}\right. + C^{IV}\left\{\begin{array}{l}O\\OK\\OK\end{array}\right. + \begin{array}{c}C_2H_5\\H\end{array}\Big\}O$$

Carboketonsäure-Aether — Keton — Kohlens. Kalium — Alkohol.

Eine genauere Betrachtung dieser Formel für die Ketone zeigt, dafs sie nicht wesentlich von der gewöhnlich für diese Körper angenommenen verschieden ist, da sie leicht auf den Radicaltypus zurückgeführt werden kann :

$$C_3{}^{VIII}\left\{\begin{array}{l}H_3\\\hline O\\\hline C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\\\hline H\end{array}\right. = C_2{}^{VI}\left\{\begin{array}{l}CH_3\\\hline O\\\hline C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\\\hline H\end{array}\right. = \left\{\begin{array}{l}C(C_nH_{2n+1})_2H\\CMeO\end{array}\right.$$

Die Zusammensetzung und die Bildungsweise der in dem Vorhergehenden beschriebenen Ketone, zusammen mit den schon vorher bekannten allgemeinen Methoden zur Bildung dieser Körper, zeigen die Existenz mannigfaltiger isomerer

Verbindungen an, welche zu dieser Familie wirklich gehören, ganz abgesehen von den metameren Verbindungen in der Aldehyd- und Allylalkoholreihe. Die Formel des Acetons $\begin{cases} CH_3 \\ CMeO \end{cases}$ läfst nicht die Auffassung einer isomeren Verbindung zu. Die Formel des nächst höheren Ketons schliefst gleichfalls die Existenz einer isomeren Modification aus, denn die Formeln $\begin{cases} CH_3 \\ CAeO \end{cases}$ und $\begin{cases} CMeH_2 \\ CMeO \end{cases}$ sind nur anscheinend isomer; auf den Typus des vieratomigen Kohlenstoffs bezogen, werden beide CMeAeO. Das ist die Formel des oben beschriebenen *methylirten* Acetons, des von Fittig *) bei der Destillation von essigsaurem Blei erhaltenen *Methylacetons* und des von Freund **) bei der Behandlung von Acetylchlorid mit Zinkäthyl erhaltenen *Aethyl-Acetyls.* So weit nicht physikalische Ursachen von Isomerie anzunehmen sind, kann wenig Zweifel bezüglich der Identität dieser drei Substanzen sein; denn die einzige bekannte Verschiedenheit betrifft die Siedepunkte, welche gefunden wurden :

Methylirtes Aceton	81°	bei 760mm Druck
Aethyl-Acetyl	77,5-78°	„ 738 „
Methylaceton	75-77°	

Die Differenz zwischen den beiden ersten Siedepunkten ist nicht mehr auffallend, wenn in Betracht gezogen wird, unter wie verschiedenem Druck diese Siedepunkte bestimmt wurden, und wenn man sich daran erinnert, dafs unser methylirtes Aceton wahrscheinlich noch Spuren von dimethylirtem Aceton zurück hielt, das bei 93,5° siedet. Fittig giebt den Siedepunkt seines Methylacetons nicht als eine genaue Bestimmung, denn er bemerkt : „eine genauere Bestimmung der Siedepunkte mufste wegen der geringen Quantitäten aufgegeben werden.“

*) Diese Annalen CX, 17.

**) Daselbst CXVIII, 1.

Die Entstehungsart von Fittig's Methylaceton giebt keine irgend befriedigende Auskunft über die Constitution dieses Körpers; aber die Art, wie das Aethyl-Acetyl und das methylirte Aceton durch synthetische Processe gebildet wurden, bestätigt nicht nur die gewöhnlich angenommene Ansicht bezüglich der Constitution der Acetone, sondern beweist auch die Identität dieser beiden Körper. Die Bildung des Aethyl-Acetyls nach Freund's Versuchen beweist, dafs es aus zwei Körpern von der Zusammensetzung der mit den angegebenen Namen bezeichneten Radicale besteht, während die oben gegebene Formel für das methylirte Aceton richtig interpretirt dasselbe aussagt.

$\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{cases}$	$\begin{cases} CMeH_2 \\ CMeO \end{cases}$
Aethyl-Acetyl	methylirtes Aceton.

Die Gegenwart von Methyl in dem sogenannten Aethyl ist bereits zum Ueberflusse bewiesen; es ist somit das chloryle Radical (*the chlorous radical)* in den beiden obigen Formeln dasselbe, während andererseits die Bildung von Buttersäure durch die Substitution von Aethyl an die Stelle von Wasserstoff in dem Methyl der Essigsäure beweist, dafs das äthylirte Methyl mit Propyl identisch ist und dafs also auch methylirtes Methyl dasselbe ist wie Aethyl, woraus auch die Identität der basylen Radicale in den beiden obigen Formeln hervorgeht.

Das mit dem methylirten Aceton isomere Butyral ist von Kekulé unter die Ketone gestellt worden, aber wir können dieser Classification nicht zustimmen, da es, von dem Verhalten der Ketone abweichend, bei der Oxydation eine dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthaltende Säure liefert und auch Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung mit Leichtigkeit reducirt; in der That wird es durch Kekulé's eigene Definition, was ein Keton ist, vollkommen von dieser Klasse von Körpern ausgeschlossen. Das Butyral scheint

nicht mit dem durch die Oxydation von Proteïnsubstanzen erhaltenen Butyraldehyd identisch zu sein, denn das erstere bildet, nach Chancel, nicht eine bestimmte Verbindung mit Ammoniak, während das letztere diefs thut. Möglicherweise drücken die beiden folgenden Formeln das Wesen dieser Isomerie aus :

$$\text{Butyral} \quad \begin{cases} CAeH_2 \\ COH \end{cases}$$

$$\text{Butyraldehyd} \quad \begin{cases} CMe_2H \\ COH \end{cases}$$

Wenn diese Vermuthung richtig ist, so müfste das erstere bei der Oxydation normale Buttersäure und das zweite Dimethylessigsäure liefern.

Wenn wir in der Ketonreihe eine Stufe höher steigen, so wird Isomerie möglich, und die Ketonformel $C_5H_{10}O$ kann folgenden drei isomeren Modificationen zukommen :

$$\text{I.} \begin{cases} CAeH_2 \\ CMeO \end{cases} \qquad \text{II.} \begin{cases} CMe_2H \\ CMeO \end{cases} \qquad \text{III.} \begin{cases} CMeH_2 \\ CAeO \end{cases}$$

Bei erster Betrachtung könnte es als möglich erscheinen, noch zwei isomere Verbindungen durch die Einführung von Propyl ($CAeH_2$) und Isopropyl (CMe_2H) hervorzubringen, nämlich $\begin{cases} CH_3 \\ CPrO \end{cases}$ und $\begin{cases} CH_3 \\ CPr_\beta O \end{cases}$; aber eine genauere Betrachtung dieser Formeln zeigt, dafs die erste mit Nr. I und die zweite mit Nr. II identisch ist. Auf den Kohlensäuretypus zurückgeführt werden diese Formeln :

$$\text{I. } CPrMeO \qquad \text{II. } CPr_\beta MeO.$$

Diese drei isomeren Körper sind nun alle bekannt. Die erste der im Vorstehenden gegebenen Formeln kommt dem oben beschriebenen äthylirten Aceton zu, welches mit zweifach-schwefligsaurem Natrium leicht eine krystallinische Verbindung bildet. — Die zweite ist die des dimethylirten Acetons, welches wahrscheinlich mit dem von Fittig *) durch

*) Diese Annalen CX, 17.

die Destillation von essigsaurem Blei erhaltenen, von ihm als Aethylaceton bezeichneten Körper identisch ist. Beide Körper bilden mit zweifach-schwefligsaurem Natrium krystallinische Verbindungen; der Siedepunkt des dimethylirten Acetons ist 93,5°, das Aethylaceton siedet nach Fittig zwischen 90 und 95°. Nur die specifischen Gewichte sind für die beiden Körper verschieden gefunden worden : für das dimethylirte Aceton 0,8099 bei 13°, für das Aethylaceton 0,842 bei 19°. Die Verschiedenheit findet vielleicht in der Thatsache ihre Erklärung, dafs Fittig's Keton bei der Analyse 0,6 pC. Kohlenstoff zu viel und 0,04 pC. Wasserstoff zu wenig ergab, was anzeigen könnte, dafs es noch Dumasin enthielt, von welchem es annäherungsweise durch fractionirte Destillation geschieden war. Der von Fittig dem von ihm erhaltenen Keton beigelegte Namen zeigt, dafs er es als äthylirtes Aceton betrachtete, aber der Siedepunkt des letzteren (101°) schliefst diese Vermuthung aus (vgl. unten die Bemerkungen über diese Siedepunkte).

Die dritte unter jenen Formeln ist die von Freund's *) Aethyl-Propionyl, welches durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Propionylchlorid dargestellt wurde. Dieser Körper siedet bei 101° wie das äthylirte Aceton, bildet aber, im Gegensatz zu dem Verhalten des letzteren, nicht mit zweifach-schwefligsaurem Natrium eine krystallinische Verbindung. Die Entstehungsweise von Morley's **) Propion, welches durch Destillation von propionsaurem Baryum erhalten wurde, macht es höchst wahrscheinlich, dafs es mit dem Aethyl-Propionyl identisch sei; sein Siedepunkt (100°) ist nahezu derselbe und wie das Aethyl-Propionyl bildet auch es, nach Freund's

*) Diese Annalen CXVIII, 1.

**) Daselbst LXXVIII, 187.

Versuchen, keine krystallinische Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natrium.

Es giebt noch zwei Verbindungen von dieser Formel, welche manchmal zu den Ketonen gerechnet worden sind, bezüglich deren es aber noch nicht sicher ist, ob sie zu der Keton- oder zu der Aldehydfamilie gehören. Diese Verbindungen sind Limpricht und Uslar's *) Propion, welches bei 110° siedet, und das bei 111° siedende Methyl-Butyral **). Das erstere bildet mit zweifach-schwefligsaurem Natrium eine krystallinische Verbindung, aber es ist nicht bekannt, ob es Silber aus ammoniakalischer Lösung reducirt oder nicht; über das Verhalten des zweiten zu jedem dieser Reagentien ist Nichts bekannt.

Die Ketone mit 7 At. Kohlenstoff, zu welchen das zweifach-äthylirte Aceton gehört, sind zahlreicherer Modificationen fähig, von welchen indessen nur zwei bekannt sind :

Butyron . . . . $\left\{\begin{matrix} CAeH_2 \\ CPrO \end{matrix}\right.$

diäthylirtes Aceton . $\left\{\begin{matrix} CAe_2H \\ CMeO \end{matrix}\right.$

Die Isomerie dieser Körper geht aus ihrer Bildungsweise hervor und aus der 6° betragenden Differenz zwischen ihren Siedepunkten (Butyron siedet bei 144°, diäthylirtes Aceton bei 137 bis 139°).

Das Steigen des Siedepunktes bei der successiven Ersetzung von Wasserstoff im Methyl durch Alkoholradicale giebt ein schätzbares Hülfsmittel ab zur Erkennung der Constitution zahlreicher organischer Verbindungen. Kolbe ***) hat kürzlich wieder hieran erinnert; er hat gezeigt, dafs das successive Eintreten von Alkoholradicalen an die Stelle

---

*) Diese Annalen XCIV, 327.

**) Daselbst LII, 295.

***) Daselbst CXXXII, 112.

der drei Wasserstoffatome im Ammoniak und im Methyl des Methylalkohols von sehr verschiedenen Steigerungen des Siedepunktes begleitet ist. So bewirkt das Zutreten von CH_2 zu Anilin $\left(N\begin{cases}C_6H_5\\H\\H\end{cases}\right)$ unter Bildung von Toluidin $\left(N\begin{cases}C_7H_7\\H\\H\end{cases}\right)$ eine Steigerung des Siedepunktes um 19°; aber wenn durch das Zutreten von CH_2 zu Anilin das letztere zu Methylanilin $\left(N\begin{cases}C_6H_5\\CH_3\\H\end{cases}\right)$ umgewandelt wird, so steigt der Siedepunkt nur um 10°; und die Ersetzung des dritten Wasserstoffatomes scheint von einer Steigerung des Siedepunktes um nur 5° begleitet zu sein. Diese Bemerkung, so weit sie die Existenz der hier besprochenen Verschiedenheit betrifft, findet eine erhebliche Unterstützung in den Siedepunkten der oben erwähnten Ketone, obgleich der wirkliche numerische Ausdruck für diese Verschiedenheit sich nicht mit dem von Kolbe angegebenen übereinstimmend ergiebt. So siedet das Aceton bei 55° und methylirtes Aceton bei 81°, also um 26° höher, und eine Vergleichung der beiden Formeln

$$\begin{cases}CH_3\\CMeO\end{cases} \qquad\qquad \begin{cases}CMeH_2\\CMeO\end{cases}$$

Aceton — Methylirtes Aceton

zeigt, dafs das Aceton zu methylirtem Aceton durch das Eintreten von Methyl an die Stelle des *ersten* Wasserstoffatoms im Methyl umgewandelt wird. Das dimethylirte Aceton $\begin{cases}CMe_2H\\CMeO\end{cases}$ siedet bei 93,5°, nur um 12,5° höher als das methylirte Aceton; ein Blick auf die Formel dieses Körpers zeigt, dafs er sich von dem methylirten Aceton durch das Eintreten von Methyl an die Stelle des *zweiten* Wasserstoffatomes in dem Methyl des Acetons ableitet. Wiederum leitet sich das äthylirte Aceton von dem Aceton durch das Eintreten von

Aethyl an die Stelle des ersten Wasserstoffatoms in dem Methyl des Acetons ab, und sein Siedepunkt liegt bei 101° oder um 23 × 2 = 46° höher als der des Aetons, während der Siedepunkt des diäthylirten Acetons bei 138° oder um 18,5 × 2 = 37° höher liegt als der des äthylirten Acetons. Für alle Fälle von Isomerie läfst sich als sicher betrachten, dafs der Körper, in welchem die kleinere Zahl von Wasserstoffatomen durch ein Alkoholradical ersetzt ist, bei der höheren Temperatur siedet. Diefs geht klar aus den folgenden Beispielen isomerer Verbindungen hervor :

	Formel	Siedepunkt
Butyral	$\begin{cases} CAeH_2 \\ CHO \end{cases}$	. . . 95°
Methylirtes Aceton .	$\begin{cases} CMeH_2 \\ CMeO \end{cases}$	. . . 81°
Methyl-Butyral . .	$\begin{cases} CPrH_2 \\ CHO \end{cases}$	. . . 111°
Aethylirtes Aceton .	$\begin{cases} CAeH_2 \\ CMeO \end{cases}$	. . . 101°
Aethyl-Propionyl .	$\begin{cases} CMeH_2 \\ CAeO \end{cases}$	. . . 101°
Dimethylirtes Aceton	$\begin{cases} CMe_2H \\ CMeO \end{cases}$	. . . 93,5°
Butyron	$\begin{cases} CAeH_2 \\ CPrO \end{cases}$	. . . 144°
Diäthylirtes Aceton .	$\begin{cases} CAe_2H \\ CMeO \end{cases}$	. . . 138°.

Die Carboketonsäuren-Aether zeigen in einer sehr bemerkenswerthen Weise, welche Siedepunktsdifferenzen der Ersetzung der verschiedenen Wasserstoffatome entsprechen, während die beiden isomeren Körper aus dieser Reihe auch ein Beispiel dafür abgeben, was eben bezüglich der Schlufsfolgerung aus dem Siedepunkt auf die Constitution gesagt wurde. Auf den Radicaltypus zurückgeführt können die Formeln dieser Verbindungen in folgender Weise geschrieben werden :

	Formel	Siedepunkt
Acetonkohlens. Aethyl . . .	$\begin{cases} C(CMeO)H_2 \\ COAetho \end{cases}$ *)	. . . 176°
Methylacetonkohlens. Aethyl .	$\begin{cases} C(CMeO)MeH \\ COAetho \end{cases}$	. . . 184°
Dimethylacetonkohlens. Aethyl .	$\begin{cases} C(CMeO)Me_2 \\ COAetho \end{cases}$	. . . 184°
Aethylacetonkohlens. Aethyl .	$\begin{cases} C(CMeO)AeH \\ COAetho \end{cases}$	. . . 195°
Diäthylacetonkohlens. Aethyl .	$\begin{cases} C(CMeO)Ae_2 \\ COAetho \end{cases}$	. . . 211°.

Aus diesen Formeln läfst sich ersehen, dafs in dem niedrigsten der Carboketonsäuren-Aether bereits 1 Atom Wasserstoff im Methyl durch das Radical Acetyl (CMeO) ersetzt ist; also bewirkt weiteres Eintreten von Methyl und Aethyl Ersetzung des zweiten und dritten Wasserstoffatoms im Methyl. Wenn bei der Bildung des methylacetonkohlensauren Aethyls das zweite Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt wird, so steigt der Siedepunkt nur um 8°; aber wenn das dritte Wasserstoffatom in gleicher Weise gegen Methyl ausgewechselt wird, hat diefs auf den Siedepunkt nicht mehr eine merkliche Wirkung, denn methylacetonkohlensaures Aethyl und dimethylacetonkohlensaures Aethyl sieden bei derselben Temperatur. — Das Eingehen von Aethyl an die Stelle des zweiten Wasserstoffatoms, bei dem Uebergange von acetonkohlensaurem Aethyl in äthylacetonkohlensaures Aethyl, läfst den Siedepunkt um 19°, oder um 9,5° für das Zutreten von je CH_2, steigern. Das äthylacetonkohlensaure Aethyl enthält CH_2 mehr, als das methylacetonkohlensaure Aethyl, und der Zutritt erfolgt also hier zu der die Stelle des zweiten Wasserstoffatomes einnehmenden Gruppe; in diesem Falle ist auch das Zutreten von CH_2 von einem nur 11° betragenden Steigen des Siedepunktes begleitet. Endlich findet bei der Umwandlung des äthylacetonkohlensauren Aethyls in diäthylaceton-

---

*) Aetho = Aethoxyl (C_2H_5O).

kohlensaures Aethyl, anders wie bei der entsprechenden Umwandlung der Methylverbindungen, ein deutliches, wenn auch nicht beträchtliches Steigen des Siedepunktes statt, 8^0 für den Zutritt von je CH_2 betragend.

So zeigt sich, dafs der Ersetzung von jedem der drei Wasserstoffatome im Methyl durch dasselbe Alkoholradical eine verschiedene Wirkung bezüglich des Steigerns des Siedepunktes entspricht, und dafs bei der successiven Ersetzung der typischen Wasserstoffatome die Siedepunktssteigerung für jedes folgende Atom merklich kleiner wird, wenn auch der absolute Zahlenbetrag für jedes der drei Atome von Umständen bedingt ist, welche noch nicht erkannt sind.

II. *Constitution der fetten Säuren.*

Es giebt vielleicht keine Reihe organischer Verbindungen, welche so zahlreichen Untersuchungen und theoretischen Betrachtungen unterworfen worden ist, wie die der fetten Säuren; doch hat die Synthese mehrerer dieser Säuren durch das in dem Vorhergehenden beschriebene, einer allgemeinen Anwendung fähige Verfahren, während sie gleichzeitig einige frühere Ansichten bezüglich der Constitution dieser Körper bestätigt, einen Weg zur Erkennung ihres basylen Bestandtheiles eröffnet, welcher bisher noch nicht erforscht war, und die Existenz einer grofsen Zahl von isomeren Verbindungen erschlossen, deren Hervorbringung jetzt nur die Aufwendung von Zeit und Mühe erfordert.

Unter den Untersuchungen und theoretischen Betrachtungen, auf welche eben angespielt wurde, möchten wir namentlich auf die von Kolbe und Frankland *) und von Dumas **) aufmerksam machen, durch welche die Existenz

*) Memoirs and Proceedings of the Chemical Society III, 386 und diese Annalen LXV, 288, LXIX, 258.

**) Compt. rend. XXV, 383.

von Methyl in der Essigsäure und von anderen Alkoholradicalen in den höheren Homologen dieser Säure bewiesen wurde; auf Frankland's Ansicht über die Constitution der Alkoholradicale selbst, welche in kurzem Auszug in dem British Association Report f. 1855, Trans. of Sect., p. 62 *) veröffentlicht wurde; auf die von Frankland und Kolbe **), welche 1857 die Ableitung dieser und einer grofsen Zahl anderer organischer Verbindungen von der Kohlensäure oder dem vieratomigen Kohlenstofftypus vorschlugen; und endlich auf einen neueren Aufsatz von Kolbe ***), in welchem derselbe die Existenz der Dimethylessigsäure und anderer ähnlich constituirter Säuren voraussagte.

Wir betrachten jede fette Säure als durch die Vereinigung eines chlorylen und eines basylen Radicales gebildet. In allen über der Ameisensäure stehenden Säuren sind diese

*) Da dieser Auszug nicht allgemeiner bekannt geworden zu sein scheint, theilen wir ihn aus jenem Report mit : „Diese bemerkenswerthen Reactionen lassen den Verfasser voraussehen, dafs das Zinkäthyl sich in den Händen der Chemiker als ein neues und schätzbares Hülfsmittel für Untersuchungen bewähren wird; denn es geht aus seinen Reactionen klar hervor, dafs es fähig sein wird, Aethyl an die Stelle electronegativer Elemente in organischen oder unorganischen Verbindungen treten zu lassen; eine Art von Ersetzung, die bis jetzt noch nicht versucht wurde, welche aber, wie der Verfasser voraussieht, befähigen wird, organische Verbindungen aus unorganischen aufzubauen und in den homologen Reihen organischer Körper aufwärts zu steigen; indem z. B. der Wasserstoff in einer Methylverbindung durch Chlor oder Jod ersetzt und dann dieses Substitutionsproduct mit Zinkäthyl oder Zinkmethyl behandelt wird, lassen sich nach der Ansicht des Verfassers Verbindungen, welche in der Reihe höher stehen, erhalten, sofern er die höheren Homologen des Methyls und seiner Verbindungen als von dem letzteren Radical durch die successive Ersetzung von Wasserstoff durch Methyl sich ableitend betrachtet."

**) Diese Annalen CI, 260.

***) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1864, 30.

Radicale durch je eine der Atomigkeiten eines Kohlenstoffatoms in jedem zusammengehalten, wie sich diefs durch die folgenden Formeln für die Essigsäure ausdrückt :

$$C_2{}^{VI}\begin{cases} H_3 \\ \overline{O} \\ Ho\ ^{*)} \end{cases} \quad \text{oder} \quad \begin{cases} CH_3 \\ COHo \end{cases}.$$

Bei der Ameisensäure jedoch, welche nur Ein kohlenstoffhaltiges Radical enthält, wird das einfache basyle Radical Wasserstoff in der Vereinigung mit dem zusammengesetzten chlorylen Radical durch die vierte Atomigkeit des in dem letzteren enthaltenen Kohlenstoffatoms festgehalten :

$$C\begin{cases} H \\ O \\ Ho \end{cases} \quad \text{oder} \quad \begin{cases} H \\ COHo \end{cases}.$$

Diese Verschiedenartigkeit der Constitution der Ameisensäure, verglichen mit der der höheren Glieder derselben Familie, macht sich in zahlreichen wohlbekannten abnormen Reactionen bemerkbar.

Das chloryle Radical der fetten Säuren bleibt die ganze Reihe hindurch ungeändert, und auf den Veränderungen in dem basylen Radical beruht die Bildung der verschiedenen einzelnen Glieder der Reihe.

Die Betrachtung der obigen Formel der Essigsäure zeigt, dafs ihr basyles Radical Methyl drei einzelne Wasserstoffatome mit einem vieratomigen Kohlenstoffatom vereinigt enthält; und wir haben, durch die synthetische Darstellung der im Vorhergehenden beschriebenen Säuren, bewiesen, dafs zwei von diesen Wasserstoffatomen durch die Alkoholradicale ersetzbar sind, wo denn die durch Synthese erhaltenen Säuren zu der Essigsäure in den durch die folgenden Formeln ausgedrückten Beziehungen stehen :

$\begin{cases} CH_3 \\ COHo \end{cases}$	$\begin{cases} CAeH_2 \\ COHo \end{cases}$	$\begin{cases} CMe_2H \\ COHo \end{cases}$
Essigsäure	Aethylessigsäure o. Buttersäure	Dimethylessigsäure

*) Ho = Hydroxyl oder Wasserstoffhyperoxyd = HO.

$\begin{cases} CAe_2H \\ COHo \end{cases}$ Diäthylessigsäure $\begin{cases} CAmH_2 \\ COHo \end{cases}$ Amylessigsäure o. Oenanthylsäure.

Obgleich wir bis jetzt noch nicht mit Sicherheit Säuren erhalten haben, welche durch die Ersetzung von mehr als zwei von den Wasserstoffatomen des Methyls in der Essigsäure durch Alkoholradicale entstehen, so kann doch nur wenig Zweifel darüber sein, dafs auch das dritte Wasserstoffatom in ähnlicher Weise ersetzt werden kann *), und wir haben in der That Anzeigen für die Bildung von Säuren erhalten, welche aus solcher dreifacher Ersetzung hervorgehen; würde diefs mit Amyl ausgeführt, so würde offenbar Triamylessigsäure entstehen, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Margarinsäure besitzt :

$$C_{17}H_{34}O_2 = \begin{cases} CAm_3 \\ COHo \end{cases}.$$

Es ist für jetzt unnöthig, auf die Entwickelung dieser Reaction weiter einzugehen; aber es ist nach dem, was bereits gethan ist, klar, dafs durch eine geeignete Auswahl der drei an die Stelle von Wasserstoff im Methyl zu bringenden Radicale jede fette Säure von der Margarinsäure abwärts ohne Schwierigkeit hervorgebracht werden kann.

Um die Beziehungen zwischen den durch Synthese dargestellten und den natürlich vorkommenden fetten Säuren zu verstehen, mufs man sich daran erinnern, dafs die Constitution der letzteren durch die Bildung derselben aus den Cyanverbindungen der Alkoholradicale aufgedeckt wird; diese Radicale, deren Cyanverbindungen in solcher Art angewendet wurden, müssen aus Methyl bestehen, in welchem nur Ein

*) Wir haben jetzt auch die Ersetzung des dritten Wasserstoffatoms ausgeführt und die mit der Valeriansäure isomere *Trimethylessigsäure* $\left(\begin{cases} CMe_3 \\ COHo \end{cases}\right)$ erhalten. 14. Januar 1866.

Atom Wasserstoff ersetzt worden ist, da die sie enthaltenden Alkohole bei geeigneter Oxydation die entsprechenden fetten Säuren geben; wohingegen durch Friedel*) gezeigt worden ist, dafs secundäre Alkohole, wie Isopropylalkohol, in welchem *zwei* Atome Wasserstoff im Methyl ersetzt sind, unter denselben Umständen Ketone an der Stelle von Säuren liefern. Die Molecüle der normalen Alkoholradicale müssen also die folgende Zusammensetzung besitzen :

Methyl	$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$
Aethyl oder methylirtes Methyl . .	$\left\{\begin{matrix} CMeH_2 \\ CMeH_2 \end{matrix}\right.$
Propyl oder äthylirtes Methyl . . .	$\left\{\begin{matrix} CAeH_2 \\ CAeH_2 \end{matrix}\right.$
Butyl oder propylirtes Methyl . . .	$\left\{\begin{matrix} CPrH_2 \\ CPrH_2 \end{matrix}\right.$
Amyl oder butylirtes Methyl . . .	$\left\{\begin{matrix} CBuH_2 \\ CBuH_2 \end{matrix}\right.$

u. s. w., und wenn also die Cyanverbindungen dieser Radicale mit caustischen Alkalien gekocht werden, so liefern sie Säuren, welche als ihren basylen Bestandtheil die normalen Alkoholradicale enthalten, die in den Cyanverbindungen anwesend waren; so z. B. giebt das Aethylcyanür propionsaures Kalium :

$$\left\{\begin{matrix} CMeH_2 \\ CN \end{matrix}\right. + KHO + H_2O = \left\{\begin{matrix} CMeH_2 \\ COKO \end{matrix}\right. + NH_3.$$

Eine Betrachtung der obigen Formel für propionsaures Kalium zeigt, dafs für die Propionsäure ein auf einem Wechsel der Radicale beruhender Isomerismus nicht möglich ist; und hieraus folgt, sofern Aethyl lediglich methylirtes Methyl ist, dafs die Methylessigsäure, wenn durch die Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff in der Essigsäure durch 1 Atom Methyl erhalten, mit der Propionsäure identisch sein mufs, welche, wie die Essigsäure, nicht ein auf einer Verschiedenheit der

---

*) Bull. de la soc. chim. 1868, 247.

Radicale beruhendes Isomeres haben kann. Wenn wir aber um eine Stufe höher in der Reihe steigen, so finden wir, dafs für die Buttersäure zwei, und nur zwei, isomere Modificationen möglich sind, nämlich

$$\left\{\begin{matrix} CAeH_2 \\ COHo \end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left\{\begin{matrix} CMe_2H \\ COHo \end{matrix}\right.$$

Aethylessigsäure Dimethylessigsäure.

Beide Säuren sind nun durch Synthese hervorgebracht worden und die erstere mufs mit Buttersäure identisch sein, da beide äthylirtes Methyl als ihr basyles Radical enthalten — eine Schlufsfolgerung, welche in vollkommener Uebereinstimmung mit den experimentalen Thatsachen steht, denn wir haben oben gezeigt, dafs Buttersäure und Aethylessigsäure nicht von einander unterscheidbar sind, während die Dimethylessigsäure nach Geruch und der Krystallform des Silbersalzes sich verschieden erweist.

Steigen wir nun zu der Capronsäure auf, so wächst die Zahl der möglichen Isomeren auf acht, und diese Zahl ist in der That die der möglichen metameren Modificationen des basylen Radicals der Capronsäure, des Amyls; nämlich :

$$\text{I. } C\left\{\begin{matrix} Bu \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad \text{II. } C\left\{\begin{matrix} Pr \\ Me \\ H \end{matrix}\right. \quad \text{III. } C\left\{\begin{matrix} Ae \\ Ae \\ H \end{matrix}\right. \quad \text{IV. } C\left\{\begin{matrix} Ae \\ Me \\ Me \end{matrix}\right.$$

$$\text{V. } C\left\{\begin{matrix} (CAeMeH) \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad \text{VI. } C\left\{\begin{matrix} CMe_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad \text{VII. } C\left\{\begin{matrix} C(CMe_2H)H_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad \text{VIII. } C\left\{\begin{matrix} CMe_2H \\ Me \\ H \end{matrix}\right.$$

Nr. I ist normales Amyl oder butylirtes Methyl; Nr. II, III und IV sind offenbar Isomere, während für die übrigen die Unterschiede auf der isomeren Modification der in Nr. I und II enthaltenen Radicale Butyl und Propyl beruhen.

Von den isomeren Säuren sind nur die die Radicale Nr. I und III enthaltenden bekannt. Die erste ist die durch die Einwirkung von Kali auf Amylcyanür erhaltene Capronsäure, welche wahrscheinlich mit der aus Cocosnufsöl dargestellten Capron-

säure identisch ist, während die zweite die in dem Vorhergehenden beschriebene Diäthylessigsäure ist, die sich von der Capronsäure durch den Geruch, den Siedepunkt des Aethers (welcher um 11° niedriger siedet als der Capronsäureäther), das specifische Gewicht des Capronsäureäthers und die Krystallform und die Löslichkeit des Silbersalzes unterscheidet.

Für die Oenanthylsäure sind noch viel zahlreichere isomere Modificationen möglich, für welche bis jetzt nur Eine mit Sicherheit bekannt ist, da wir aus den oben angegebenen Gründen die Amylessigsäure für identisch mit der Säure halten, welche durch die Behandlung von Heptylcyanür mit Kali zu erhalten wäre, und vermuthlich auch mit der aus Ricinusöl und anderen ähnlichen Quellen erhaltenen.

Da nun die aus den Cyanüren erhaltenen Säuren mit den natürlichen oder nicht durch Synthese dargestellten Säuren von demselben Atomgewichte identisch zu sein scheinen und die Radicale in diesen Cyanüren normale Radicale sind, d. h. Methyl, in welchem nur Ein Wasserstoffatom ersetzt ist, so ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs alle nicht durch Synthese dargestellten Säuren normale Radicale mit *zwei* nicht ersetzten Wasserstoffatomen enthalten, gerade so wie die natürlichen Säuren aus der Acrylsäurereihe — wie wir für die grofse Mehrzahl derselben nachgewiesen haben *) — die möglichst grofse Anzahl nicht ersetzter Wasserstoffatome enthalten, welche hier Ein Atom beträgt, so dafs hier eine Verschiedenheit gegenüber den durch Synthese dargestellten Säuren derselben Reihe stattfindet, welche keinen unersetzten Wasserstoff enthalten, wie diefs z. B. für die Pyroterebinsäure und die synthetisch dargestellte isomere Aethylcrotonsäure aus den folgenden Formeln ersichtlich ist:

---

*) Diese Annalen CXXXVI, 1.

$$C_2\begin{cases} H \\ C_4H_8'' \\ \overline{O} \\ OH \end{cases} \qquad\qquad C_2\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_4'' \\ \overline{O} \\ OH \end{cases}$$

Pyroterebinsäure　　　　　Aethylcrotonsäure.

Diese merkwürdige Eigenthümlichkeit in der Constitution der Radicale der natürlichen oder analytisch erhaltenen organischen Verbindungen mufs der Ausdruck eines gewissen allgemeinen Gesetzes sein, welches die Bildung dieser Verbindungen beherrscht und nicht viel länger unentdeckt bleiben kann.

Innig verknüpft mit dem Isomerismus in der Reihe der fetten Säuren ist dieselbe Erscheinung in der Reihe der Alkohole, welche vor Kurzem durch Kolbe*) und durch Friedel**) beachtet worden ist; in der That eröffnet die Synthese der Carboketonsäuren-Aetherarten und der fetten Säuren einen Weg, auf welchem man durch die schönen, von Mendius und Friedel angegebenen Reactionen zu entsprechenden Alkoholen kommen wird.

Schliefslich kann kein Zweifel darüber sein, dafs die den Gegenstand dieser Abhandlung abgebenden Reactionen einer sehr weiten Ausdehnung fähig sind, und dafs wir mittelst ihrer in manchen der besser erkannten homologen Reihen werden aufwärts steigen können. In später zu machenden Mittheilungen hoffen wir die Resultate unserer Versuche angeben zu können, sie auf die Ketone, die Alkohole und die Aether und auf die ätherartigen Verbindungen der Benzoëreihe auszudehnen.

---

*) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. V, 687.

**) Bull. de la Soc. chim. 1863, 247.

Ueber die Isobuttersäure und den Pseudopropyl-Aethyl-Aether;

von *W. Morkownikoff.*

Isobuttersäure.

Die Untersuchungen der neuesten Zeit haben gezeigt, dafs der Propylalkohol, welcher zuerst von Berthelot aus Propylen und später von Friedel aus Aceton dargestellt wurde, sich nach seinen Umwandlungen von den wahren Homologen des Aethylalkohols wesentlich unterscheidet.

Aufser der Grundeigenschaft, keine entsprechende Säure durch Oxydation zu liefern, unterscheiden sich auch seine Halogenverbindungen noch dadurch, dafs bei allen ihren doppelten Zersetzungen ein nicht unbeträchtlicher Theil sich in Propylen und eine Wasserstoffsäure spaltet. Durch diese Eigenschaft reihen dieselben sich den sogenannten Halogenhydraten des Butylens, Amylens und Hexylens an.

Von der Isomerie des Pseudojodpropyls und der chemischen Structur der Säuren der Reihe $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1}CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ ausgehend, konnte man schon schliefsen, dafs das Radical, Pseudopropyl in Verbindung mit $(\overset{''}{CO}OH)'$ eine Säure geben würde, die nur mit dem wahren Homologen der Essigsäure (Buttersäure) isomer sein werde und die schon im Voraus von Kolbe *) Isobuttersäure genannt worden ist. Zu demselben Schlufs gelangt man auch durch die Betrachtung der chemischen Structur der verschiedenen Butylalkohole. Die Formeln, welche die verschiedene Verbindungsweise der die genannten Alkohole constituirenden elementaren Atome ausdrücken, lassen uns schliefsen, dafs nur vier solcher Alkohole existiren können, nämlich :

---

*) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1864, 32.

I.	$\overset{''}{C}H_2(CH_2CH_2CH_3)'$ / H } O	Butylalkohol der Gährung (Propyl-Carbinol)
II.	$\overset{'''}{C}HCH_3(CH_2CH_3)'$ / H } O	Alkohol aus Erythrit von de Luynes? (Methyl-Aethyl-Carbinol)
III.	$\overset{iv}{C}CH_3CH_3CH_3$ / H } O	Trimethylirter Methylalkohol von Butlerow (Trimethyl-Carbinol)
IV.	$\overset{''}{C}H_2(CHCH_3CH_3)'$ / H } O	unbekannt (Pseudopropyl-Carbinol).

Von diesen Vieren können nur der Erste und der Letzte die entsprechenden Säuren liefern. Man nimmt gewöhnlich zwischen der Gährungsbuttersäure und der Buttersäure aus Fetten, die mit der ersten identisch zu sein scheint, einerseits und dem Gährungsbutylakohol andererseits dieselbe Beziehung an, welche zwischen der Essigsäure und dem Aethylalkohol besteht. Eine solche Anschauungsweise hatte eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich, so lange die Isomerie der Alkohole unbekannt war. Diese Beziehung der Gährungsbuttersäure zu dem Gährungsbutylalkohol ergiebt sich aus der Thatsache, dafs dieser Alkohol mit schmelzendem Aetzkali Buttersäure giebt. Die auf diese Weise dargestellte Säure ist aber noch sehr wenig untersucht und es ist noch nicht bewiesen, dafs die beiden Säuren identisch sind. Es wäre auch möglich, dafs die Isobuttersäure mit der Gährungssäure identisch wäre.

Als ich in dieser Arbeit so weit vorgeschritten war, dafs ich nicht mehr zweifeln konnte, es mit einer Isomeren zu thun zu haben, erschienen die Untersuchungen von Erlenmeyer *). Er hat auch die Isobuttersäure dargestellt und ihren Aethyläther näher untersucht, und ist auf den Gedanken gekommen sie mit der Gährungsbuttersäure für identisch und von der Buttersäure von Chevreul (aus der Butter) für verschieden zu halten. Meine Untersuchungen, deren einzelne Resultate schon früher veröffentlicht wurden**), zeigen mit

---

*) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1864, 651.

**) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1865, 107.

Gewifsheit, dafs Gährungsbuttersäure und Isobuttersäure isomer sind.

Darstellung der Isobuttersäure. — Ich erhitzte Pseudojodpropyl, aus Acetonalkohol dargestellt, in alkoholischer Lösung mit einer äquivalenten Menge Cyankalium. Es bildete sich hierbei Jodkalium und die Flüssigkeit bekam einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch. Die abdestillirte Flüssigkeit wurde mit Aetzkali in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler gekocht. Es entwickelte sich dabei Ammoniak. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde die ganze Lösung zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das wässerige Destillat roch nach Buttersäure; bei dem Neutralisiren mit Bleioxyd und Abdampfen gab es eine weifse Salzmasse. Diese löste sich im Wasser mit rotirender Bewegung. Mit Mineralsäuren benetzt entwickelte sie einen starken Buttersäuregeruch. Die kleine Quantität Pseudopropyljodürs, die zu der Reaction genommen war, erlaubte nicht, die weiteren Untersuchungen dieser Säure zu verfolgen. Die Darstellung genügender Menge des Pseudojodpropyls nach Friedel's Methode ist mit Schwierigkeit verbunden und ich war defshalb gezwungen eine andere zu suchen.

Bekanntlich hat Erlenmeyer gezeigt, dafs Glycerin mit Jodwasserstoffsäure erhitzt Jodallyl giebt *), dafs dieses aber allmälig verschwindet und Jodpropyl an dessen Stelle tritt, wenn man die Menge des Jodwasserstoffs vermehrt. Später hat er aus diesem Propyljodür einen Alkohol **) gewonnen, dessen Eigenschaften mit denjenigen des Propylalkohols von Berthelot übereinstimmen.

Vor Kurzem theilte Simpson ***) ebenfalls mit, dafs man durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodallyl Jodpropyl

---

*) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. IV, 362, 673.

**) Diese Annalen CXXVI, 305.

***) Daselbst CXXIX, 127.

erhalte, aus welchem man auch einen Propylalkohol darstellen kann. Es war zwar zu erwarten, dafs dieser Alkohol mit dem von Berthelot und von Erlenmeyer identisch sei, jedoch war dessen Identität mit dem Acetonalkohol von Friedel noch nicht bewiesen.

Damals noch mit der Untersuchung von Erlenmeyer über denselben Gegenstand unbekannt, wollte ich mich von der Identität des von Simpson dargestellten Alkohols mit dem Acetonalkohol überzeugen. Ich kam dabei zu denselben Resultaten, zu welchen auch Erlenmeyer gelangt ist *).

Bei genügendem Einleiten von Jodwasserstoffsäure in Jodallyl erhält man ein Jodpropyl, welches den constanten Siedepunkt 89° hat. Bei der Einwirkung dieses Jodpropyls auf essigsaures Silberoxyd bildet sich neben Essigsäure und freiem Propylen essigsaures Propyl. Die Oxydationsproducte des daraus dargestellten Propylalkohols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure sind Aceton, Essigsäure und Kohlensäure.

Das für die Reaction mit Cyankalium gebrauchte Jodpseudopropyl war nach einer Methode dargestellt, die als eine Vereinigung der Berthelot'schen für Jodallyl mit der Erlenmeyer'schen für Jodpseudopropyl betrachtet werden kann. Sie ist zur Darstellung beliebiger Mengen brauchbar und giebt annähernd die durch die Rechnung verlangten Quantitäten.

Man giebt in eine Retorte 300 Grm. Jod, 200 Grm. Glycerin, spec. Gew. 1,25, mit gleichem Volum Wasser verdünnt und setzt dann nach und nach 55 Grm. gewöhnlichen Phosphor hinzu. Jedes Stück Phosphor reagirt im Anfang sehr stark und bisweilen mit Feuererscheinung. Wenn auf diese Weise ungefähr ein Drittel von der ganzen Quantität des Phosphors bei häufigem Schütteln der Flüssigkeit eingetragen ist, geht alles Jod in die Lösung über und der nachgebliebene Theil

*) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. VII, 642.

des Phosphors kann jetzt in gröfseren Portionen zugesetzt werden. Die Flüssigkeit erwärmt sich so sehr durch die Reaction, dafs ein durch Jod gefärbtes Gemenge von Jodpseudopropyl und Jodallyl in die abgekühlte Vorlage übergeht. Zuletzt mufs man das rückständige Gemisch so lange erhitzen, als noch eine ölige Flüssigkeit überdestillirt. Man giebt die sämmtlichen Destillate in die etwas abgekühlte Retorte zurück und destillirt von Neuem. Dabei sammelt sich das Jodpseudopropyl in der Vorlage als ganz farbloses Oel, welches, wenn die Reaction gut geführt war, nur sehr wenig Jodallyl enthält. Mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet geht fast die ganze Quantität des derart dargestellten Jodpseudopropyls bei 89° über. Um dasselbe von den letzten Spuren des beigemengten Jodallyls zu befreien, sättigt man es mit Jodwasserstoffgas und läfst über Nacht stehen. Wie aus dem angegebenen Verhältnifs der reagirenden Substanzen ersehen werden kann, wurde Jod und Phosphor im Ueberschufs genommen, um die Bildung von möglichst reinem Product zu befördern.

Obgleich das Pseudopropylcyanür schon beim Kochen des Jodürs mit Cyankalium und Alkohol in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler sich bilden kann, so geht doch die Reaction auf diese Weise sehr langsam vor sich. Nach vierzigstündigem Erhitzen blieb noch viel unzersetztes Jodür übrig. Weit schneller tritt die Zersetzung in zugeschmolzenen Röhren bei 100° ein. Eine gröfsere als die äquivalente Menge reinen Cyankaliums wurde mit Jodür, welches mit seinem zweifachen Volum gewöhnlichen Alkohols verdünnt war, 6 bis 8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit nimmt dann eine braune Farbe an und Cyankalium wird in Jodkalium verwandelt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht ein brennbares Gas (Propylen). Beim Destilliren

fängt die Flüssigkeit unter 60° zu sieden an, der gröfste Theil destillirt zwischen 60 und 90° und nur ein kleiner Theil über 90°. Bei wiederholter Destillation werden die bis 65° übergegangenen Theile besonders aufgesammelt. Der höher siedende Theil besteht meistentheils aus Alkohol und Pseudopropylcyanür, welchen noch Propyläthyl-Aether, Blausäure und unzersetztes Jodür beigemischt ist. Der Versuch, aus diesem Theile des Destillats reines Cyanür zu erhalten, ist bis jetzt noch nicht gelungen. — Eben so wenig gelang es, ein reines Product durch die Reaction mit Silbercyanid darzustellen. Die äquivalenten Mengen Jodpseudopropyls und Cyansilbers wurden in einem Kolben im Wasserbade erhitzt. Es entwickelte sich bei der Reaction Propylen und Blausäure in reichlicher Menge. Der Inhalt des Kolbens schmilzt zu einer dicken zähen Flüssigkeit, die einen höchst unangenehmen Geruch hat und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Reaction verläuft, wie es scheint, in derselben Richtung, wenn man sie in zugeschmolzener Röhre mit Alkohol anstellt. Der Unterschied ist der, dafs sich das krystallinische Product in strohgelben Blättchen ausscheidet. Das gebildete Product ist wahrscheinlich eine Verbindung des Cyanpseudopropyls mit Jodsilber, welche der, welche Hesse aus Cyanmethyl mit Zinnchlorid und Cyanquecksilber erhalten hat, analog ist.

Die Reaction geht also wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,CyAg + 2\,C_3H_7J = C_3H_7CyAgJ + AgJ + C_3H_6 + HCy$$

vor sich.

Bei einer vergleichenden Reaction mit Jodäthyl bildet sich auch ein krystallinischer Körper ohne gleichzeitige Gasentwickelung.

Der Antheil, welcher beim Destilliren der alhoholischen Flüssigkeit, die bei der Reaction mit Cyankalium entsteht, über 65° übergeht, wurde mit überschüssigem Aetzkali

in einem Kolben mit Kühler etwas gekocht, um das vorhandene Jodür zu zerstören, und dann in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade weiter erhitzt. Nach einigen Stunden ist die Reaction vollendet und die Flüssigkeit riecht stark nach Ammoniak. Man sättigt sie alsdann mit Kohlensäure und filtrirt vom ausgeschiedenen kohlensauren Kali ab. Dem bis zur Trockne abgedampften Filtrat fügt man etwas Wasser hinzu und dampft es wieder ein. Diese Operation mufs zwei bis drei Mal wiederholt werden, damit das trockene Salz keinen Alkohol mehr enthalte. Aufser dem Kalisalz der gebildeten Säure enthält die Salzmasse noch Jod- und Cyankalium. Beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die Isobuttersäure als eine oben aufschwimmende Oelschicht ab. Um das Jod zu entfernen schüttelt man sie mit Quecksilber. Bei der Destillation der farblosen wässerigen Säure geht zuerst wasserhaltige Säure über; das Thermometer steigt allmälig bis 151^{0} und der bei dieser Temperatur übergegangene Theil ist fast reine wasserfreie Säure. Das wässerige Destillat scheidet beim Sättigen mit trockenem schwefelsaurem Natron wieder eine concentrirte Säure ab, die man einer neuen Destillation unterwirft. Nach einigen fractionirten Destillationen erhielt ich eine wasserfreie Säure von constantem Siedepunkt.

Diese Darstellungsmethode der reinen Säuren ist mit einigen Umständlichkeiten verbunden, weil das beim Schütteln mit Quecksilber gebildete Quecksilberjodid in der Säure zum Theil löslich und bei kleineren Quantitäten derselben nur schwer durch Destillation zu entfernen ist. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, verwandelt man am Besten das Kalisalz durch Destillation mit Alkohol und Schwefelsäure in Isobuttersäure-Aethyläther, welcher leicht durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge von Jod und Blausäure gereinigt werden kann. Durch Verseifung und Zersetzung mit Schwefelsäure erhält man eine reine wässerige Isobuttersäure.

Dieselbe ist eine wasserhelle, farblose und leicht bewegliche Flüssigkeit von stark saurem und der gewöhnlichen Buttersäure ähnlichem, aber weniger unangenehmem Geruch, welcher den Händen und Kleidern weniger anhaftet. Sie mischt sich nicht wie die Gährungssäure in allen Verhältnissen mit Wasser und erfordert bei gewöhnlicher Temperatur zu ihrer Lösung ungefähr 3 Theile Wasser. Beim Erhitzen ist sie viel löslicher; der durch Erhitzen gelöste Theil der Säure scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Bei der Destillation der wasserhaltigen Säure geht zuerst die schwache Säure über; wenn sie aber noch verdünnter ist, so destillirt zuerst viel concentrirtere Säure und der letzte Theil des Destillats ist fast säurefrei. Diese Eigenschaften theilen auch die Lösungen der gewöhnlichen Buttersäure. Um die anderen Eigenschaften der Isobuttersäure mit denen der Gährungssäure zu übersehen, stelle ich die Angaben verschiedener Chemiker, welche letztere untersucht haben, zusammen.

Der Siedepunkt der Buttersäure ist nach:

Pelouze und Gélis	164°
Kopp	157° (bei 760 MM.)
Favre und Silbermann	164°
Pierre	163° (bei 750 MM.).

Die Isobuttersäure siedet bei 153,5° bis 154,5° (corrigirt).

Das specifische Gewicht der Buttersäure ist nach:

Pelouze und Gélis	0,963 bei 15°
Kopp	0,9886 bei 0°
Pierre	0,9817 bei 0°
Delffs	0,973 bei 7°.

Das spec. Gewicht der Isobuttersäure ist: 0,9598 bei 0°; 0,9208 bei 50°; 0,8965 bei 100°, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen. Der Ausdehnungscoëfficient der Isobuttersäure für 50° ist 1,0546; für 100° 1,1166. Der Ausdehnungscoëfficient der Buttersäure für dieselben Temperaturen nach Kopp: 1,0543 und 1,1156.

Die Analysen der freien Säure gaben folgende Resultate :

I. 0,2283 Grm. Substanz gaben 0,4574 CO_2 und 0,1929 H_2O.

II. 0,2530 Grm. Substanz gaben 0,5029 CO_2 und 0,2074 H_2O.

III. 0,2437 Grm. Substanz gaben 0,4859 CO_2 und 0,2062 H_2O.

Theorie		gefunden		
		I.	II.	III.
C_4	54,54 pC.	54,62 pC.	54,18 pC.	54,37 pC.
H_8	9,09	9,37	9,10	9,39
O_2	36,36	—	—	—

Die Salze der Isobuttersäure stellt man am Besten durch Auflösen der Basen oder der kohlensauren Salze in der freien Säure dar. Die bis jetzt untersuchten sind alle mehr oder weniger in Wasser und viele auch in Alkohol löslich. Was die Salze der Gährungssäure betrifft, so stimmen die Beobachtungen der verschiedenen Forscher bei einigen von ihnen nicht ganz überein. Ich war also gezwungen, die Darstellung derselben zu wiederholen. Die dazu verwendete Säure war durch Gährung aus Zucker dargestellt. Pelouze und Gélis erwähnen, dafs die nach dieser Methode gewonnene Säure noch Essigsäure enthalte. Ich kann beifügen, dafs im Allgemeinen noch höhere Homologe der Buttersäure dabei entstehen. Bei Destillation der wasserhaltigen Säure steigt das Thermometer zuletzt bis über 170° und die dabei übergegangenen Theile sind nur theilweise in Wasser löslich. Ich wendete immer eine Säure an, die nach einigen fractionirten Destillationen nicht höher als bei 156° siedete.

Isobuttersaures Kali ist ein weifses, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Salz. Beim Abdampfen der Lösung bleibt es als blumenkohlartige Masse zurück, welche mit Begierde Feuchtigkeit anzieht und an der Luft zerfliefst.

Isobuttersaures Natron ist dem Kalisalz ähnlich, zeigt aber eine krystallinische Structur.

Isobuttersaurer Kalk löst sich ziemlich leicht in Wasser, besonders beim Erhitzen. Eine kochend gesättigte Lösung

erstarrt beim Erkalten zu einem Brei aus mikroscopischen durchsichtigen Nadeln. Eine nicht ganz gesättigte heifse Lösung scheidet bei langsamer Abkühlung lange nadelförmige Prismen ab, die an der Luft sehr leicht verwittern. Die Bestimmung des Krystallwassers gab Zahlen, die der Formel 2 $(C_4H_7O_2)Ca + 5 H_2O$ entsprechen. 0,1335 und 0,2225 verloren 0,0375 und 0,0630 Wasser, was 28,12 pC. und 28,31 pC. entspricht, während die Formel 29,60 pC. fordert. — Beim langsamen Krystallisiren aus kalter Lösung bilden sich vierseitige monoklinometrische Prismen $+P . -P . (\infty P \infty) . \infty P \infty$. Sie bleiben an der Luft unverändert.

Der buttersaure Kalk verhält sich in den Lösungen ganz umgekehrt. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung scheidet bekanntlich beim Erhitzen fast alles Salz in glänzenden Blättchen aus. Nach Pelouze und Gélis sind die dabei entstandenen Krystalle durchsichtige Prismen, die sehr leicht ihr Krystallwasser verlieren. Ich habe aber vielmal bei unter verschiedenen Bedingungen wiederholten Versuchen die schuppigen Krystalle erhalten, die unter dem Mikroscop betrachtet den bei freiwilligem Abdampfen gebildeten ähnlich erschienen. In diesem letzten Falle bilden sich durchsichtige, dünne, rechtwinkelig prismatische Blättchen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Das Barytsalz läfst sich sehr schwer aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, herauskrystallisiren. Aus einer concentrirten Lösung über Schwefelsäure gestellt bilden sich kleine prismatische Krystalle. Es ist auch in starkem Alkohol leicht löslich. Aus heifs gesättigter Lösung krystallisiren triklinometrische Prismen aus, die leicht verwittern. 0,2590 Grm. und 0,4723 Grm. des Salzes gaben 0,1912 und 0,3493 $SBaO_4$, entsprechend 43,30 und 43,48 pC. Baryum; $(C_4H_7O_4)_2Ba$ enthält 44,05 pC. Man mufs bemerken, dafs die alkoholische Lösung sogar bis zur Syrupconsistenz abgedampft beim Ab-

kühlen bisweilen keine Krystalle giebt, obgleich zur Krystallisation gewöhnlich eine solche Concentration unnöthig ist.

Isobuttersaure Magnesia ist gleich dem vorhergehenden Salze leicht löslich in Wasser, so wie in Alkohol. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung scheiden sich Krystalle aus, welche zwischen Fliefspapier geprefst als weifse glänzende Blättchen erscheinen. Beim Abdampfen der Lösung und beim Trocknen des Salzes verliert dasselbe einen Theil seiner Säure.

0,2862 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1628 $P_2Mg_2O_7$, was 12,29 pC. Mg entspricht. Die Formel $2\,(C_4H_7O_4)Mg$ verlangt 12,12 pC. Mg.

Isobuttersaures Bleioxyd bildet sich beim Zusammenbringen der heifs gesättigten Lösung essigsauren Bleioxyds mit concentrirtem Kalisalz. Es scheidet sich beim Erkalten in prismatischen Krystallen aus. Man stellt es am Besten durch Auflösen von Bleioxydhydrat in kochender wässeriger Säure dar. Beim Abkühlen scheidet sich reines Salz in Krystallen aus. Es löst sich bei 16° in 11 Theilen Wasser und krystallisirt in schönen rhombischen Tafeln, die kein Krystallwasser enthalten. In kochendem Wasser schmilzt es zuerst zu einem klaren Oel.

Das Bleisalz der Gährungssäure, nach derselben Methode dargestellt, krystallisirt nicht aus heifser Lösung. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit und dann scheiden sich ölige Tropfen aus, die sich an dem Boden des Gefäfses als eine zähe klebrige Masse sammeln. Sie bleiben in diesem Zustande viele Wochen lang.

Isobuttersaures Kupferoxyd. — In einer nicht zu verdünnten Lösung eines Kupfersalzes bringt isobuttersaures Kali einen blaugrünen Niederschlag hervor, der in Wasser etwas, in Alkohol aber ziemlich leicht löslich ist. Es krystallisirt in dunkelgrünen Prismen.

Isobuttersaures Quecksilberoxyd. — Frisch gefälltes gelbes

Quecksilberoxyd löst sich in heifser verdünnter Säure. Beim Abdampfen im Wasserbade setzt sich ein rothgelbes unlösliches krystallinisches Pulver ab, welches ein Gemenge von basischem Oxyd- und Oxydulsalz ist. Bei weiterem Abdampfen über Schwefelsäure bilden sich kugelförmige Gruppen, die aus Krystallnadeln bestehen. Es scheidet sich dabei noch ein weifses pulveriges basisches Salz ab.

Oxydulsalz entsteht beim Eingiefsen irgend eines löslichen Salzes der Isobuttersäure in neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul, als weifser krystallinischer Niederschlag, der durch Schütteln grau wird, durch Kochen mit Wasser sich schwärzt und nur zum Theil in Lösung geht, aus welcher verfilzte weifse Nadeln krystallisiren. Mit Wasser benetzt gehen sie plötzlich in basisches gelbes Salz über, ohne ihre ursprüngliche Krystallform zu verändern.

Das buttersaure Salz unterscheidet sich dadurch, dafs der Niederschlag in kochendem Wasser leicht löslich ist und dabei nur schwach grau wird. Die aus einer heifsen Lösung gebildeten moosartigen Krystalle verändern sich nicht so leicht mit Wasser.

Isobuttersaures Silberoxyd. — Zu den characteristischen Salzen der Isobuttersäure gehört auch das Silbersalz. Aus einer hinreichend concentrirten Lösung des salpetersauren Silberoxyds fällt isobuttersaures Kali einen weifsen krystallinischen Niederschlag. Er ist nur wenig in kaltem Wasser löslich und krystallisirt daraus in kleinen Prismen. Aus heifs gesättigter Lösung krystallisiren schöne glänzende Blättchen, die unter dem Mikroscop als sehr flache rechtwinkelige Tafeln erscheinen. 0,1650 und 0,2035 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,0925 und 0,1135 Ag, was 56,09 pC. und 55,77 pC. Ag entspricht. Die Formel $C_4H_7AgO_2$ erfordert 55,38 pC. Silber. Die gefundenen Zahlen stimmen nicht ganz mit der Theorie überein, weil das für die Analyse gebrauchte Salz bei dem Mangel an Material nicht durch Krystallisation gereinigt war.

Da ich später die Zusammensetzung der Säure genau kennen lernte, so hielt ich es für nöthig, die Analyse zu wiederholen. — Das buttersaure Silberoxyd scheidet sich nicht in Schuppen, wie Pelouze und Gélis angeben, sondern in mikroscopischen Prismen aus. Dieselbe Form hat auch das aus heifser Lösung auskrystallisirte Salz. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt es in Dendriten, wie das schon Lerch bemerkt hat *).

Den isobuttersauren Aethyläther stellt man durch Destillation von isobuttersaurem Kali mit Weingeist und Schwefelsäure dar. Er ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit. Sein Geruch ist viel reiner und angenehmer als der des aus Buttersäure dargestellten. Er siedet bei 110° (uncorrigirt) und hat bei 0° 0,8893 spec. Gew. In Wasser ist er sehr wenig, in Alkohol in allen Verhältnissen löslich. 0,2590 Grm. der Substanz gaben 0,5722 CO_2 und 0,2446 H_2O, entsprechend 60,23 pC. C und 10,46 pC. H. — $C_6H_{12}O_2$ erfordert 60,00 pC. C und 10,0 pC. H.

Die Verschiedenheit der Siedepunkte und der Kalk-, Blei- und Silbersalze läfst also keinen Zweifel mehr über die Isomerie der zwei Säuren. Die Isobuttersäure giebt uns das erste Beispiel der Isomerie in der Reihe der fetten Säuren; aber man kann schon jetzt die Existenz derartiger Säuren zwischen höheren Homologen leicht voraussehen, und vielleicht ergeben sich einige von den jetzt bekannten, nach verschiedenen Methoden dargestellten Säuren, bei näherer Untersuchung als Isomere. In neuerer Zeit haben Frankland und Duppa durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Dinatriumessigsäure-Aether eine Säure dargestellt, welche die Zusammensetzung der Buttersäure hat. Nach der Darstellungsmethode scheint diese Säure nichts anderes als die Isobuttersäure zu sein, was die angeführten Formeln deutlich zeigen:

$$\left.\begin{matrix}COCHNa_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2CH_3J = \underset{\text{Isobuttersäure.}}{\left.\begin{matrix}COCHCH_3CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O} + 2NaJ$$

*) Diese Annalen XLIX, 219.

In näherer Beziehung steht die Isobuttersäure zu der von den genannten Chemikern dargestellten Dimethyloxalsäure. Es besteht nämlich hier dieselbe Beziehung, wie zwischen Essigsäure und Glycolsäure :

$\left.\begin{matrix}COCH_3\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}COCH_2(OH)\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}COCH(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}COC(OH)(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}O$
Essigsäure	Glycolsäure	Isobuttersäure	Dimethyloxalsäure.

Aufserdem ist für die Isobuttersäure noch die Existenz einer anderen zweiatomigen Säure von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}COCHCH_3CH_2(OH)\\H\end{matrix}\right\}O$ theoretisch möglich. Die Verschiedenheit dieser Säure von der Dimethyloxalsäure geht aus der Betrachtung ihrer chemischen Structur hervor. Vielleicht gehört diese letztere Formel der Acetonsäure an, die von Städeler aus Aceton und Blausäure dargestellt wurde, vorausgesetzt, dafs diese nicht mit der Dimethyloxalsäure identisch ist.

Ich beabsichtige, in nächster Zeit die Untersuchungen über die Isomerie in der Reihe der Fettsäuren fortzusetzen.

Pseudopropyl-Aethyl-Aether.

Diese Aetherart entsteht bei der Reaction des Pseudojodpropyls auf Cyankalium in alkoholischer Lösung als Nebenproduct. Der erste Theil des Destillats des rohen Cyanpseudopropyls, der bis 65° übergeht, besteht aus Cyanwasserstoff, Jodpseudopropyl, Alkohol, etwas Cyanpseudopropyl und einer Flüssigkeit, welche durch Verdünnung mit Wasser als eine leichte obenschwimmende Schicht ausgeschieden wird. Man erwärmt dieselbe einige Zeit mit Aetzkali in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler, destillirt dann die Flüssigkeit ab und schüttelt mit verdünnter Salzsäure, um sie von dem unangenehmen Geruch zu befreien. Nach Waschen mit verdünnter Sodalösung und Wasser läfst man sie über Chlorcalcium stehen. Mit metallischem Natrium getrockneter Aether hat den constanten Siedepunkt 54 bis 55°.

Aus der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ergiebt sie sich als reiner Propyl-Aethyl-Aether.

0,2389 Grm. gaben 0,5946 CO_2 und 0,2964 H_2O.

	berechnet	gefunden
C_5	68,18	67,88
H_{12}	13,64	13,77
O	18,18	—

Dieser Aether bildet sich durch Einwirkung des Jodpseudopropyls auf den in der Reaction als Lösungsmittel vorhandenen Alkohol, wie die folgende Gleichung zeigt :

$$C_2H_6O + C_3H_7J = C_2H_5OC_3H_7 + HJ.$$

Die entstehende Jodwasserstoffsäure wirkt auf Cyankalium zersetzend, dessen Gegenwart die Bildung des Aethers befördert und nicht erlaubt, dafs Jodäthyl entstehe. Der Pseudopropyl-Aethyl-Aether bildet sich desto leichter, je concentrirter der für die Reaction genommene Alkohol ist. Die gröfste Menge erhielt ich einmal mit absolutem Alkohol.

Dieser Aether ist eine leichte farblose bewegliche Flüssigkeit von 0,7447 spec. Gew. bei 0°. Sein Geruch erinnert an den des Aethyläthers. An der Luft entzündet brennt er mit leuchtender Flamme. Starke Salpetersäure wirkt auf ihn ohne Erhitzung sehr energisch ein. Eben so stark wirkt auch das Brom und bildet eine in Wasser untersinkende bromhaltige Flüssigkeit.

Diese Untersuchungen, in Kasan bei Hrn. Prof. Butlerow begonnen, wurden bei Hrn. Prof. Erlenmeyer in Heidelberg vollendet, und sage ich hiermit den genannten Herren für ihren freundlichen Rath meinen aufrichtigsten Dank.

Heidelberg, 11. März 1866.

Vorläufige Mittheilung über den Phenyläther;

von *C. Lesimple.*

Das Phenyloxyd ist bis jetzt noch nicht direct aus dem Phenylalkohol dargestellt worden. Es haben zwar List und Limpricht aus den Destillationsproducten des benzoësauren Kupfers einen ölartigen, bei 260° siedenden Körper abge-

schieden, wofür diese Chemiker die Formel $C_{22}H_9O_2$ berechneten, die aber später von Limpricht in $C_{24}H_{10}O_2$, die Formel des Phenyläthers, umgeändert wurde. Es trat indessen dieser Körper neben benzoësaurem Phenyloxyd, Benzoësäure und Benzin in so geringer Menge als Nebenproduct auf, dafs für die Zersetzung eine glatte Gleichung nicht aufgestellt werden konnte.

Ich habe auch Versuche angestellt, den Phenyläther unter anderen aus dem phosphorsauren Phenyloxyd $3\,C_{12}H_5O\,.\,PO_5$ darzustellen, und theile das Resultat derselben nachstehend mit.

Man bringt in eine Retorte phosphorsaures Phenyloxyd, giebt hierzu eine zur Zersetzung desselben überschüssige Quantität pulverisirten, vorher frisch ausgeglühten Aetzkalk und erhitzt allmälig. Die Reaction tritt alsdann plötzlich unter starker Wärmeentwickelung ein; bei fortgesetzter Erhitzung destillirt ein öliger Körper über. Ein anderer Theil erleidet indessen eine tiefergehende Zersetzung resp. totale Zerstörung, wie an dem Auftreten von Gasen und rückständiger Kohle zu ersehen ist. Man kocht das Destillat in starker Kalilauge, welche das etwa mit überdestillirte phosphorsaure Phenyloxyd löst, wascht das ungelöste einige Male mit Wasser und prefst die rückständige butterartige Masse in Löschpapier aus. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man kleine farblose Kryställchen, welche bei 80° C. schmelzen und erst bei 51° wieder erstarren.

Die Verbrennung derselben mit Kupferoxyd ergab:

0,206 Grm. Substanz gaben 0,6403 Grm. CO_2 = 0,1746 Grm. C und 0,0945 Grm. HO = 0,01059 H.

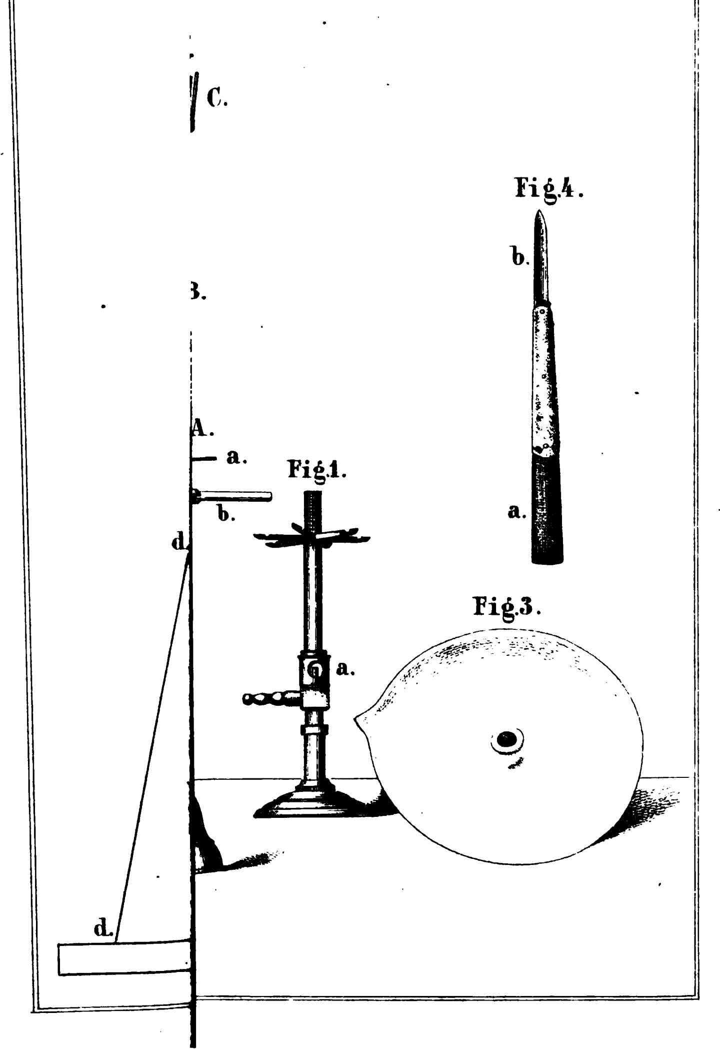
	berechnet	gefunden	List u. Limpricht
C	84,7	84,7	84,35
H	5,9	5,1	5,99
O	9,4	—	—
	100,0.		

Hierfür berechnet sich die Formel $C_{12}H_5O$ oder verdoppelt $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}O_2$.

Ich glaube, der stattgehabten Bildungsweise und den gefundenen Zahlen nach diesen Körper eher für den Phenyläther halten zu dürfen, als die von List und Limpricht beschriebene Verbindung. Vielleicht ist diese letztere das Oxyd des Radicals $C_{12}H_5$, welches Kolbe in der Benzoësäure annimmt und in seinem Lehrbuch der organischen Chemie „Benzyl" benannt hat. Ich beabsichtige diesen Körper noch genauer zu studiren und werde zur Zeit Mittheilung darüber machen.

Ausgegeben den 9. Juni 1866.

Druck von W. Keller in Giefsen.


C.
Fig.4.
b.
a.
B.
A.
a.
Fig.1.
b.
d.
Fig.3.
a.
d.

